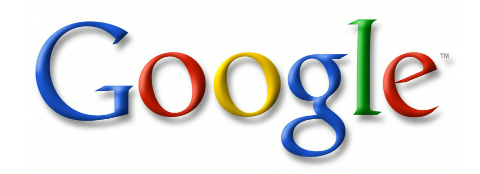
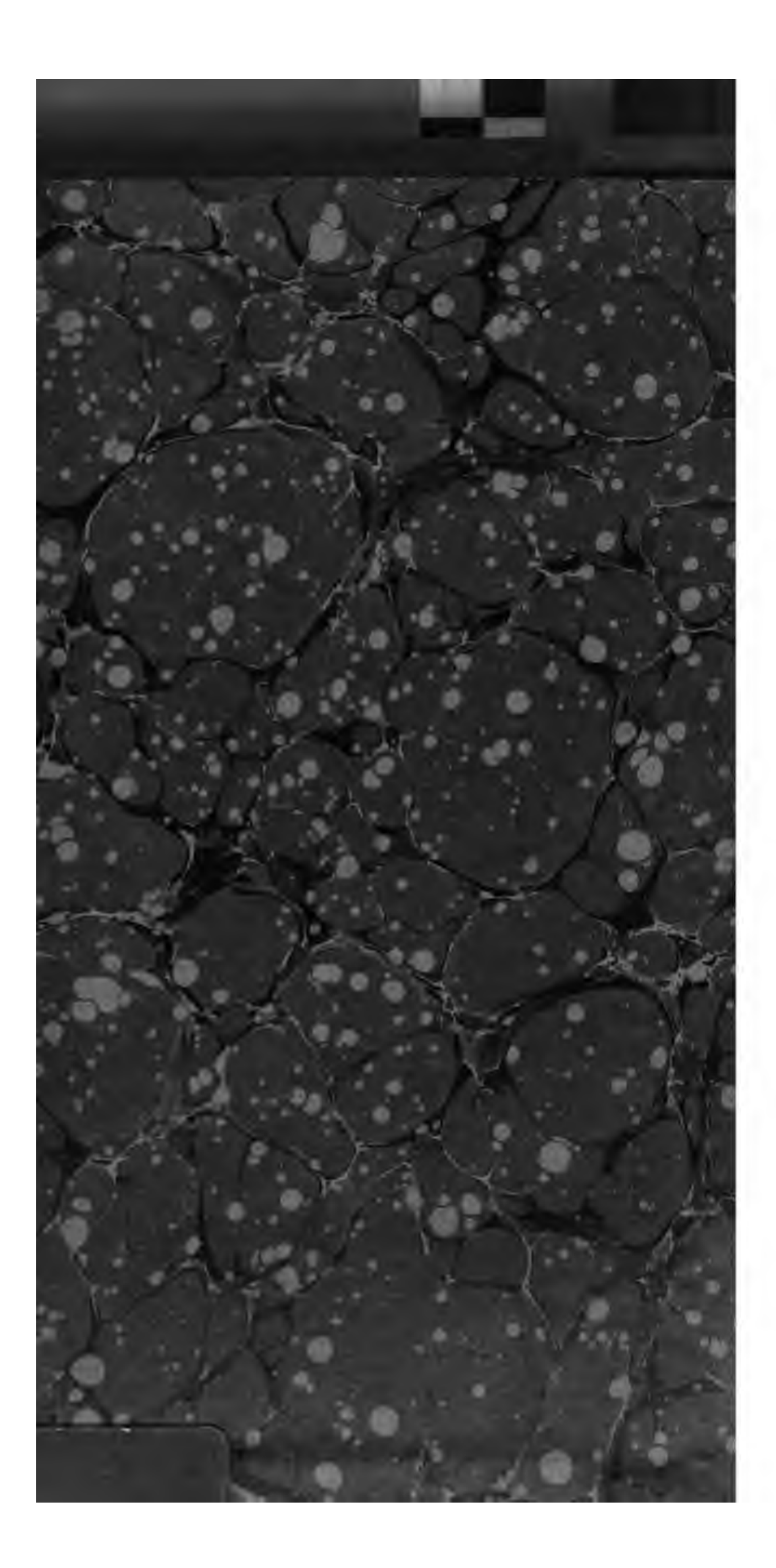
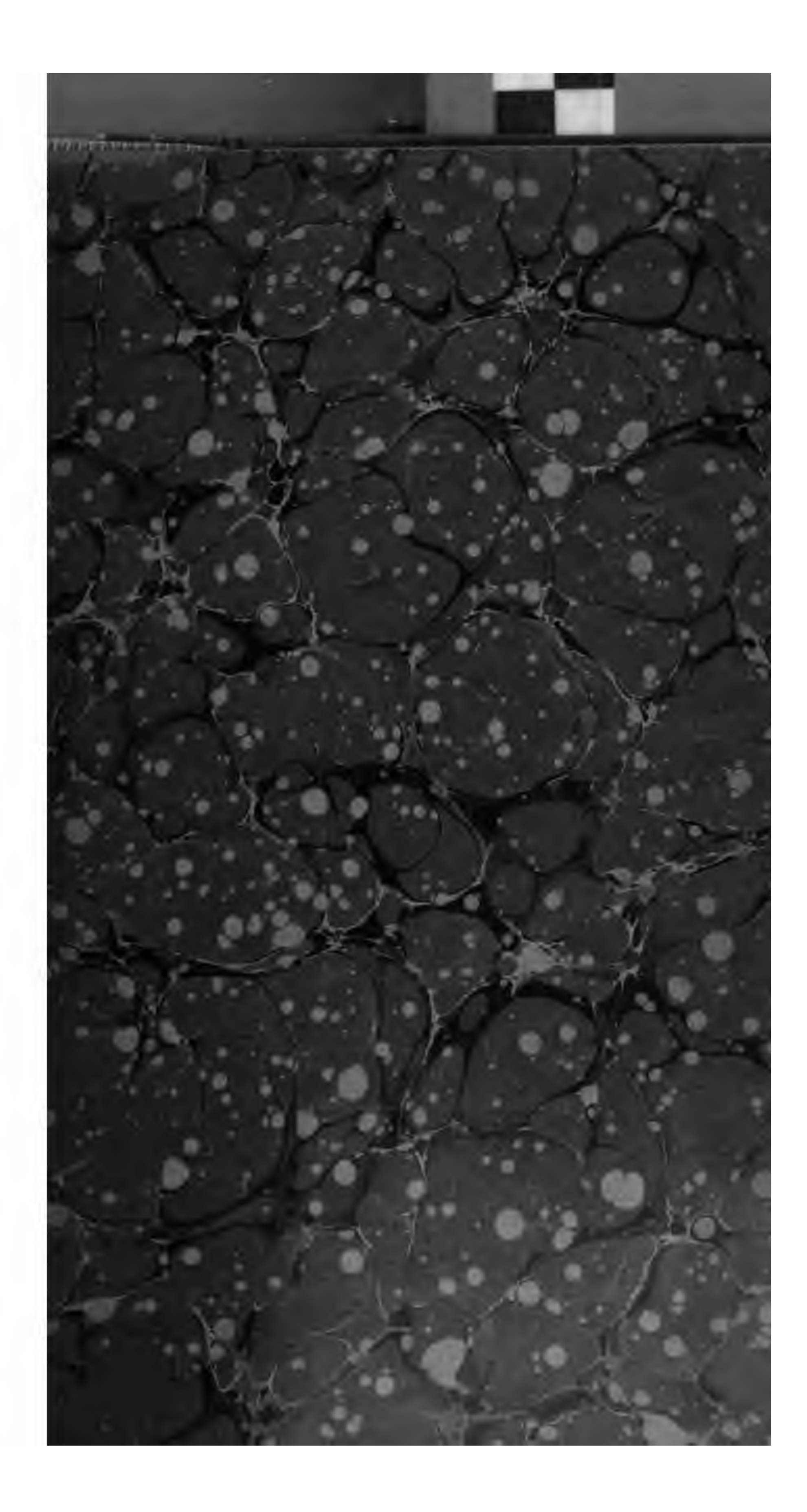
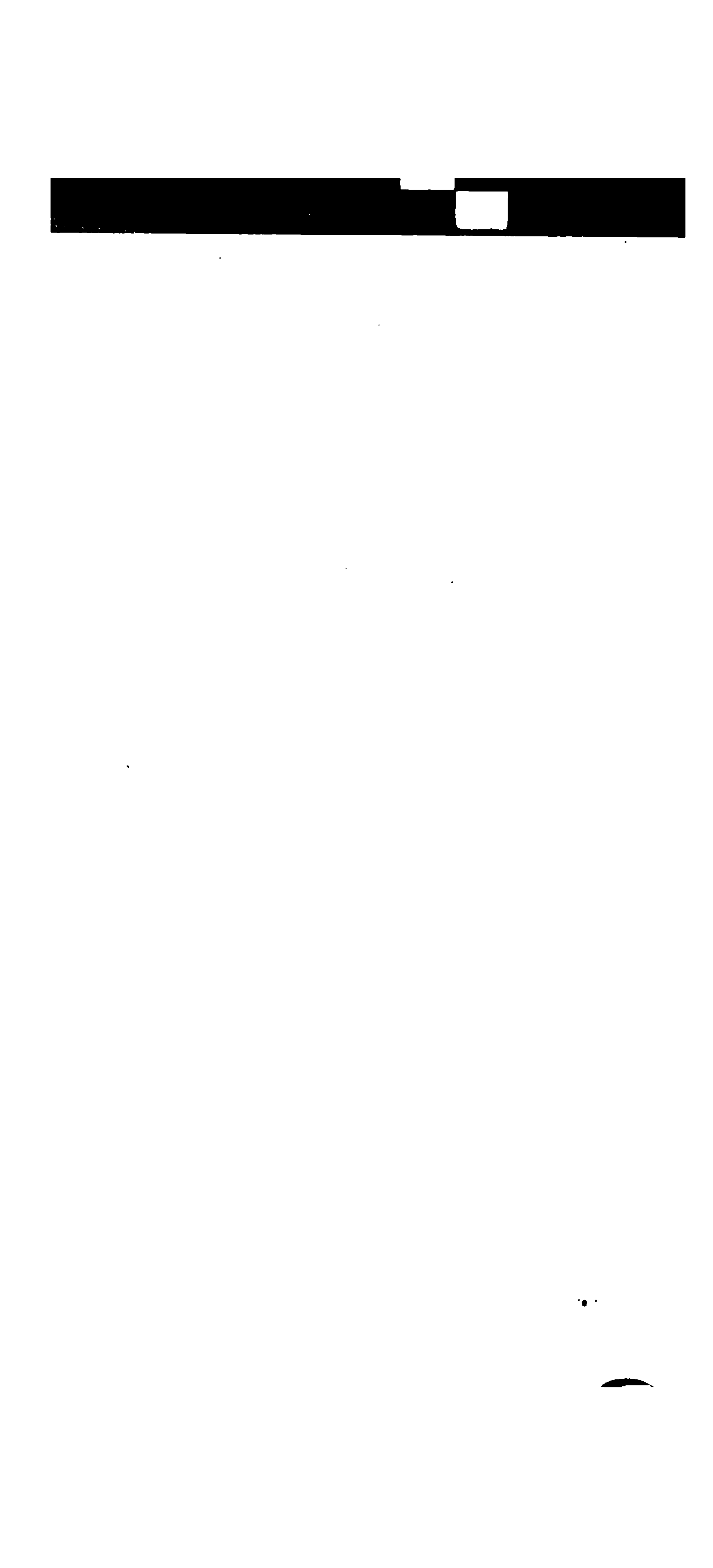


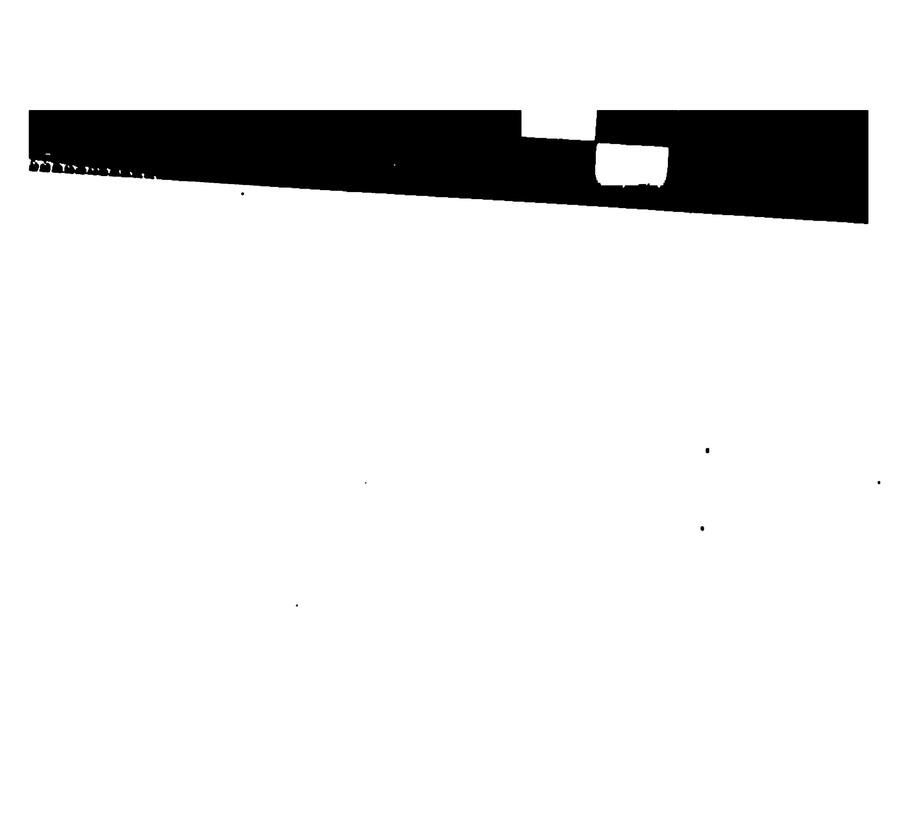












1902. № 5.

ANNALEN

DER

PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 313. BANDES 1. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(Ausgegeben am 29. April 1902.)

Inhalt.

Seite

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen**, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

[redacted]

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 8.

[redacted]

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8.

DER GANZEN REIHE 313. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

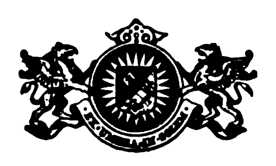
UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Vierte Folge. Band 8.

Fünftes Heft.

Ausgegeben am 29. April 1902.

Sechstes Heft.

Ausgegeben am 27. Mai 1902.

Siebentes Heft.

Ausgegeben am 17. Juni 1902.

Achtes Heft.

Ausgegeben am 10. Juli 1902.

Nachweis zu den Figurentafeln.

1902. № 5.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 8.

1. *Das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen*[1]; *von E. Hagen und H. Rubens.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In dem ersten Abschnitt der nachstehenden Arbeit soll das Reflexionsvermögen einer Reihe von Metallen und Spiegelmetallen für *ultraviolette* Strahlen, in dem zweiten das für *ultrarote* Strahlen behandelt werden. Die Arbeit bildet die Fortsetzung unserer früheren, dasselbe Thema für den *sichtbaren Teil des Spectrums* ($\lambda = 450$ bis $700\ \mu\mu$) behandelnden Untersuchung[2]. Für die letztere hatten wir eine Methode benutzt, mit Hülfe deren man das Reflexionsvermögen eines beliebigen Körpers für nahezu senkrechte Incidenz auf optischem Wege mit Genauigkeit ermitteln kann. Das Verfahren beruhte auf der spectralphotometrischen Vergleichung der Helligkeit eines als Lichtquelle benutzten, elektrisch geglühten Platinstreifens mit der seines gleichgrossen reellen Bildes, welches ein aus der zu untersuchenden Substanz hergestellter Hohlspiegel liefert.

Wir hegten schon damals die Absicht, die Messungen unter Benutzung der gleichen Methode mit Hülfe eines fluorescirenden Oculars über das sichtbare Gebiet hinaus auf das ultraviolette Spectrum auszudehnen[3], und hatten aus diesem

1) Unveränderter Abdruck aus der Zeitschr. f. Instrumentenk. **22.** p. 42. 1902. Eine kurze Mitteilung der vorliegenden Untersuchung, soweit dieselbe *ultraviolette* Strahlen betrifft, ist in den Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. **3.** p. 165. 1901 abgedruckt.

2) E. Hagen und H. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenk. **19.** p. 293. 1899; Ann. d. Phys. **1.** p. 352. 1900.

3) Soweit uns bekannt ist, liegen ausser einigen Bestimmungen Langley's (Phil. Mag. **27.** p. 10. 1889), aus denen sich das Reflexionsvermögen eines Silberspiegels bei $400\ \mu\mu$ gleich 79 Proc., bei $380\ \mu\mu$ gleich 73 Proc. und bei $350\ \mu\mu$ gleich 61 Proc. berechnet, *quantitative*

Grunde sämtliche Glasteile im Apparat vermieden. Zur Dispersion der Strahlen diente ein Quarzprisma, die Spectrometerobjective und die Projectionslinse waren durch Quarz-Flussspatachromate ersetzt. Es zeigte sich jedoch, dass die Methode in ihrer ursprünglich angewandten Form für Messungen im Ultraviolett nicht geeignet war. Sie bedurfte hierzu einer wesentlichen Abänderung, da sich die Strahlungsintensität des elektrisch geglühten Platinstreifens als unzureichend erwies und die Genauigkeit der photometrischen Vergleichung in dem Gebiet kleiner Wellenlängen durch diffuse Strahlen und die lebhafte Fluorescenz aller Linsen und Prismen der Versuchsanordnung erheblich beeinträchtigt wird.

Die photometrische Methode musste daher durch eine andere ersetzt werden, welche es gestattet, die Intensität der auffallenden und reflectirten Strahlen nacheinander durch die Vergleichung ihrer *Wärmewirkung* unter Anwendung einer höchst intensiven Lichtquelle zu messen. Zu dieser Messung der Strahlungsintensität benutzten wir hierbei eine an Stelle des Fadenkreuzes im Beobachtungsrohr des Spectralapparates angebrachte lineare Thermosäule[1]) in Verbindung mit einem sehr empfindlichen, gegen magnetische Störungen völlig geschützten Panzergalvanometer.[2]) Aus dem Verhältnis der Ausschläge des letzteren, wenn einmal die Strahlen direct auf-

---

Angaben über das Reflexionsvermögen der Metalle und Spiegelmetalle für ultraviolette Strahlen von anderer Seite nicht vor.

Die auf photometrischem Wege erhaltenen Versuchsergebnisse des Hrn. Schumann (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 108. IIa. p. 136. 1899), sowie des Hrn. Glatzel (Physik. Zeitschr. 2. p. 176. 1900) sind rein qualitativer Natur, und die wenigen von Letzterem aus seinen Versuchen abgeleiteten Zahlenangaben sind zum Teil sogar der Grössenordnung nach unrichtig.

Auch die von Hrn. P. G. Nutting (Phys. Rev. 13. p. 193. 1901) benutzte photographische Methode scheint wenig geeignet, quantitative Resultate zu liefern. Die vom ihm für Silber angegebenen Werte stimmen zwar mit den unserigen angenähert überein, aber bei den übrigen Metallen, für welche Hr. Nutting übrigens nur Curven mitteilt, ist dies so wenig der Fall, dass die letzteren den Charakter der Erscheinung nicht einmal qualitativ richtig wiedergeben.

1) H. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 65. 1898.

2) H. du Bois und H. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 65. 1900.

fallen und das andere Mal zunächst an dem zu untersuchenden Spiegel reflectirt werden, musste sich sodann das Reflexionsvermögen der Substanz für die betreffende Wellenlänge ableiten lassen.

Diese Methode hat gegenüber dem in unserer ersten Arbeit angewendeten photometrischen Verfahren den *Nachteil*, dass sie keine absolute Methode ist, falls man sie nicht durch Hinzunahme verwickelter Hülfseinrichtungen erheblich compliciren will, dafür aber hat sie vor ihm den wesentlichen *Vorteil* voraus, dass sie sich unmittelbar auch für *ultrarote* Strahlen anwenden lässt.

Als Lichtquelle diente für *Ultraviolett* eine kräftige, gut brennende Bogenlampe. Durch besondere Vorversuche hatten wir uns davon überzeugt, dass das Spectrum einer solchen auch in seinem ultravioletten Teil noch genügend intensiv ist, um genaue Messungen mit Hülfe der Thermosäule zu gestatten. Zwar ist die Emission des positiven Kraters bereits bei $\lambda = 300\,\mu\mu$ eine äusserst geringe, doch enthält das Spectrum des Lichtbogens eine Reihe von ultravioletten Emissionsbanden, von denen zwei (bei $\lambda = 385$ und $\lambda = 357\,\mu\mu$) bereits durch die Arbeiten von Kayser und Runge[1]) und B. W. Snow[2]) bekannt sind. Letzterem gelang es, mit Hülfe des Bolometers zu zeigen, dass die Banden bei $\lambda = 385\,\mu\mu$ eine äusserst kräftige, die bei $\lambda = 357\,\mu\mu$ eine noch durchaus merkliche Wärmewirkung hervorbringen. Dass Hr. Snow das Vorhandensein noch weiter im Ultraviolett gelegener Banden mit seiner Versuchsanordnung nicht nachweisen konnte, ist in erster Linie dem Umstand zuzuschreiben, dass Linsen und Prisma seines Spectrometers aus Glas bestanden. Mit Hülfe unserer Instrumente glückte es uns jedoch, noch vier weitere Banden im Ultraviolett aufzufinden, deren Intensitätsmaxima bei den Wellenlängen 305, 288, 251 und 221 $\mu\mu$ liegen.[3]) Untersucht man die von dem Krater der positiven Kohle ausgesandte Strahlung, so findet man, dass die soeben genannten Emissionsbanden des Kohlenbogens über das continuirliche

1) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **38.** p. 90. 1889.
2) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** p. 227. 1892.
3) Welchem Element diese Banden angehören, bleibt dahingestellt.

Spectrum der heissen Kohle hinübergelagert und nahezu ebenso kräftig sind, wie wenn man den Bogen allein strahlen lässt. Wir haben es deshalb vorgezogen, nicht mit dem Spectrum des Bogens allein, sondern mit demjenigen des positiven Kraters zu arbeiten.

Für die im zweiten Abschnitt zu erwähnenden Versuche im *Ultrarot* wurde ein frei brennender Nernst'scher Glühkörper benutzt, im übrigen aber sind hier genau die gleichen Apparte und deren gleiche Anordnung verwendet worden, wie für die Untersuchung im ultravioletten Teile des Spectrums.

I. Ultravioletter Teil.

Versuchsanordnung und Strahlengang.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. In derselben bedeutet *F* ein kleines, total reflectirendes Quarzprisma, welches so geschliffen ist, dass seine Kanten parallel der Krystallaxe liegen, und welches auf einem drehbaren Tischchen derart befestigt ist, dass die Umdrehungsaxe des letzteren ganz oder nahezu mit der Kante eines der beiden 45°-Winkel des Reflexprismas zusammenfällt. Das Tischchen selbst ist zwischen festklemmbaren Anschlägen um einen bestimmten Winkel drehbar und erlaubt, das Reflexprisma aus der in der Figur punktirt gezeichneten Stellung (Lage 1) in die durch ausgezogene Linien gekennzeichnete (Lage 2) überzuführen und umgekehrt.

In Fig. 1 bedeutet weiter *C* ein Diaphragma von etwa 3 × 3 mm Grösse, *B* eine Doppellinse aus Quarz, welche die von dem Krater der Bogenlampe *A* ausgehenden Strahlen auf *C* concentrirt. Dieselben passiren einen mit Wasser gefüllten Trog *D*, dessen Wände aus dünnen, planparallelen Quarzplatten bestehen, und fallen auf das achromatische System *E* auf, dessen Stellung so gewählt ist, dass es die von dem Diaphragma *C* ausgehenden Strahlen zu einem Bilde *a* auf der einen Kathetenfläche des zunächst in der Lage 1 zu denkenden Reflexprismas vereinigt.

Die von *a* aus weitergehenden Strahlen werden hierauf an der Hypotenuse des Reflexprismas reflectirt und mittels der achromatischen Projectionslinse *H* zu einem scharfen

Bilde auf dem bilateralen Spalt *J* des Spectralapparates wieder vereinigt, um von da aus weitergehend zu der Thermosäule *T* zu gelangen. Nimmt hingegen das Reflexprisma *F* die Lage 2 ein, so werden die Strahlen nach dem Eintritt in das Prisma zunächst an der Hypotenusenfläche reflectirt und liefern ein Bild bei *b* nahe der jetzt die Austrittsfläche bildenden Kathetenseite des Prismas. Die von diesem Bilde aus weitergehenden Strahlen fallen sodann mit einer Incidenz von etwa 1° auf

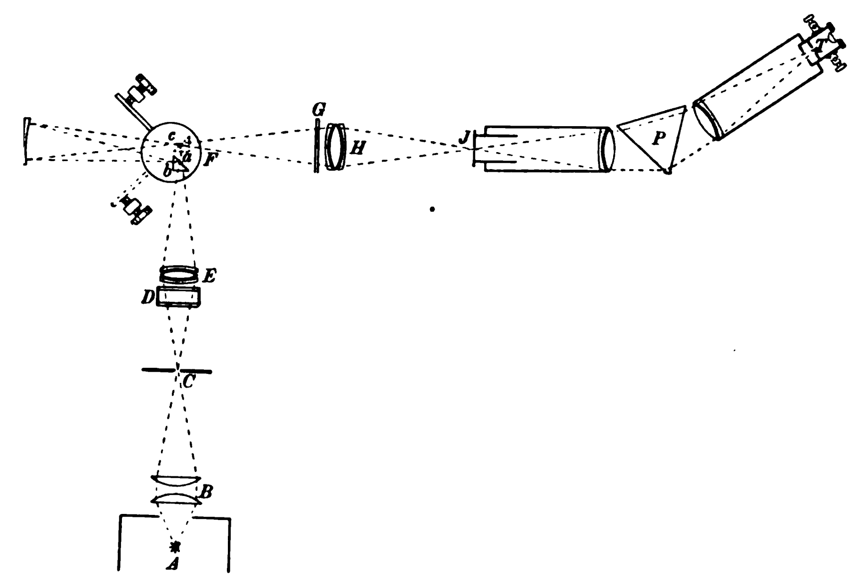


Fig. 1.

den zu untersuchenden Hohlspiegel *S* auf, dessen Abstand von der Mitte des Prismentischchens etwa gleich seinem Krümmungsradius, und dessen Aufstellung so gewählt wird, dass die von ihm reflectirten, urspünglich von dem Diaphragma *C* ausgegangenen Strahlen sich in *c* wiederum zu einem reellen Bilde vereinigen. Der Verlauf der Strahlen von da an bis *T* ist alsdann der gleiche, wie im zuvor erwähnten Falle.

Zur Vereinfachung der weiteren Beschreibung wollen wir die bei der Lage 1 des Reflexprismas nach dem Projectionssystem *H* hingehenden und sich schliesslich auf der Thermosäule *T* vereinigenden Strahlen als die „*directen*", und wenn

sie bei der Lage 2 des Reflexprismas zunächst am Hohlspiegel S reflectirt worden sind, als die „*gespiegelten*“ Strahlen bezeichnen.

Apparate. Das Spectrometer war der in unserer früheren Arbeit verwendete Apparat mit Quarz-Flussspat-Achromaten, sein dispergirendes Quarzprisma ist mit automatischer Minimumstellung versehen, sein Collimator mit einem einfachen, bilateral verschiebbaren Spalt und sein Beobachtungsrohr mit der bereits erwähnten linearen Thermosäule. Die letztere bestand aus 20 Elementen, die aus 0,1 mm dicken Constantan- und Eisendrähten hergestellt waren. Unmittelbar vor den temperaturempfindlichen Lötstellen derselben befand sich eine geschwärzte Metallblende mit schlitzförmiger Oeffnung von 1 mm Weite und solcher Höhe, dass nur die von dem regulären Strahlengang getroffenen Lötstellen der Thermosäule unbedeckt waren. Ein hinter derselben angebrachtes Ocular gestattete, ihre richtige Lage zu controliren.

Die Projectionslinse H und das gleichfalls achromatische System E bestehen je aus einer biconvexen Flussspat- und zwei gleichgeformten convex-concaven Quarzlinsen. Das System H hat 30 mm Oeffnung und 150 mm Brennweite, während E 28 mm Oeffnung und 100 mm Brennweite hat. Die in der Figur mit B bezeichnete Beleuchtungslinse ist aus zwei einfachen Quarzlinsen von 57 bez. 45 mm Oeffnung und 260 bez. 150 mm Brennweite zusammengesetzt.

Die zu den Versuchen benutzten Hohlspiegel waren dieselben wie die früher von uns verwendeten und sämtlich von C. Zeiss in Jena hergestellt. Sie haben 40 mm Durchmesser und 300 mm Krümmungsradius.

Die für die Versuche im Ultraviolett dienende Bogenlampe war Křižik und Piette'scher Construction und von der Firma Schuckert & Co. in Nürnberg bezogen. Die Lampe zeichnete sich bei der Verwendung Siemens'scher A-Kohlen durch ausserordentlich constantes Brennen aus.

Als Galvanometer diente ein du Bois-Rubens'sches Kugelpanzer-Galvanometer von Siemens & Halske in Berlin, das mit dem schwereren Magnetsystem, 50 Ohm Widerstand und 3,4 Secunden Schwingungsdauer eine Empfindlichkeit von $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ Amp. für 1 mm bei $3^1/_2$ m Scalenabstand ergab.

Zwischen dem Reflexprisma F und dem Projectionssystem H endlich ist ein vertical verschiebbarer Schirm G eingeschaltet, der drei übereinander befindliche Fenster besitzt, deren oberstes mit einer planparallelen roten, das zweite mit einer farblosen Glasplatte und das unterste mit einer Quarzplatte bedeckt ist. Auf den Zweck dieser als Strahlenfilter dienenden Vorrichtung wird weiter unten eingegangen werden.

Aufstellung und Justirung der Versuchsanordnung. Die Art der Aufstellung der ganzen Versuchsanordnung ist aus dem in Fig. 1 dargestellten Strahlengang klar, sodass bezüglich der Justirung wenige Hinweise genügen.

Zunächst hat man, um die richtige Stellung des Hohlspiegels S zu finden, die Neigung seiner Symmetrieaxe so lange zu verändern und ihn mikrometrisch vor- oder zurückzuschieben, bis bei ungeänderter Stellung der übrigen Teile sowohl für die Lage 1 wie 2 des Reflexprismas ein vollkommen scharfes Bild des Diaphragmas C auf dem Spalt des Spectrometers entsteht. Um dies leichter wahrnehmen und für *beide* Stellungen des kleinen Reflexprismas den gleichen verticalen Teil des Diaphragmas C auf dem Spalt entwerfen zu können, war in das Diaphragma ein schräg liegendes Kreuz sehr dünner Drähte eingezogen. War die Einstellung erfolgt, so hatte man alsdann nur noch die festklemmbaren Anschläge des Prismentischchens F so zu stellen, dass sowohl bei der Lage 1 wie 2 des Reflexprismas das Objectiv des Collimators in genau der gleichen Weise von den Strahlen getroffen wurde. Dies ist an einem vor das dispergirende Quarzprisma vorgesetzten Kartenblatt leicht erkennbar. Man konnte alsdann sicher sein, dass der Verlauf sowohl der „directen" wie der „gespiegelten", ursprünglich von dem Diaphragma C herkommenden Strahlen auf dem zwischen c und der Projectionslinse H gelegenen Teile der Fig. 1, und infolge davon auch auf dem ganzen weiteren Wege bis zur Thermosäule T hin, vollständig identisch ist.

Beseitigung des Einflusses der diffusen Strahlen.

Offenbar wird man aus der am Galvanometer beobachteten Wärmewirkung der „directen" und „gespiegelten" Strahlen nur dann ein brauchbares Resultat für das Reflexionsvermögen des

untersuchten Spiegels ableiten können, wenn auf die Thermosäule nur solche Strahlen fallen, welche *ausschliesslich* derjenigen Wellenlänge angehören, auf welche man das Spectrometer gerade eingestellt hat. Das ist nun bei einer Versuchsanordnung, wie sie Fig. 1 zeigt, niemals vollkommen der Fall, vielmehr hat man es da stets mit einer unvermeidlichen mehr oder minder grossen Beimengung *diffuser* Strahlen zu thun. Diese aber erschweren die Energiemessungen gerade im *ultravioletten* Spectralgebiet ungemein, in welchem die Intensität im Vergleich zu derjenigen der Spectralgebiete grösserer Wellenlänge sehr gering ist. Die Energieverteilung in einem Spectrum, welches mittels der Bogenlampe und eines Quarzprismas erhalten wird, ist eine derartige, dass die Intensität z. B. bei der Wellenlänge $\lambda = 1000\,\mu\mu$ mindestens 3000 mal so gross ist, als bei $\lambda = 251\,\mu\mu$. Daraus folgt, dass selbst ein *relativ* sehr geringer Teil der Gesamtstrahlung, welcher über das ganze Spectrum diffus ausgebreitet ist, eine procentisch sehr erhebliche Verunreinigung des ultravioletten Spectrums hervorrufen kann. Man hat dabei zweierlei zu unterscheiden: erstens die Verunreinigung durch *ultrarote* und zweitens die durch *sichtbare* Strahlen. Die Verunreinigung durch die ultraroten Strahlen kann man der Hauptsache nach leicht durch Einschalten einer einige Centimeter dicken Wasserschicht (*D* in Fig. 1) fortschaffen, welche bewirkt, dass fast sämtliche ultraroten Strahlen absorbirt und nur die sichtbaren und ultravioletten hindurchgelassen werden, falls die Wände des Wassergefässes wie in unserer Versuchsanordnung aus planparallelen Quarzplatten bestehen.

Neben den ultraroten Strahlen kommen als Verunreinigung nur die sichtbaren in Betracht. Um nun auch noch den Einfluss der *diffusen sichtbaren* Strahlen zu eliminiren, kommen zwei Wege in Frage. Entweder könnte man dazu eine Vorrichtung benutzen, welche *alle* Strahlen, mit Ausnahme der zu untersuchenden, beseitigt, wie dies durch die zuert von Helmholtz angewandte *doppelte* spectrale Zerlegung geschieht. Oder aber man könnte eine Substanz in den Strahlengang einführen, welche nur die zu untersuchende Strahlenart absorbirt und alle anderen hindurchlässt. Für unsere an sich schon complicirte Versuchsanordnung war nur die letztere

Methode anwendbar, obwohl man bei ihr den angestrebten Zweck der Theorie nach weniger vollkommen erreicht, als durch doppelte spectrale Zerlegung. Praktisch aber genügt es, solange es sich um Energiemessungen im *Ultraviolett* handelt, vollständig, wenn die in den Strahlengang eingeschaltete Substanz die zu untersuchende Strahlung absorbirt, die Strahlen von *grösserer* Wellenlänge aber hindurchlässt.

Allerdings ist hierbei noch dem Lichtverlust Rechnung zu tragen, den die verunreinigenden Strahlen *grösserer* Wellenlänge an der Oberfläche der in den Strahlengang eingeschalteten Schicht erfahren. Aus diesem Grunde darf man die letztere nicht einfach aus dem Strahlengang entfernen, sondern muss sie durch ein andere — in unserem Falle durch eine planparallele Quarzplatte — ersetzen, welche angenähert denselben Brechungsexponenten besitzt wie jene, also denselben Lichtverlust durch Reflexion herbeiführt, ohne aber sonst auf die Strahlen irgendwie absorbirend zu wirken.

Ausser der soeben erwähnten Quarzplatte enthält der vor der Projectionslinse H (Fig. 1) vertical verschiebbare Schirm G, wie bereits auf p. 7 angegeben, noch eine Scheibe aus rotem und eine Scheibe aus farblosem Glas. Hiervon lässt die *rote* Glasscheibe Strahlen etwa bis zur Wellenlänge 600 $\mu\mu$ hinab durch, die *farblose* Scheibe solche bis etwa 330 $\mu\mu$ und endlich die *Quarzscheibe* alle Strahlen bis 200 $\mu\mu$ hinab.

Handelt es sich daher um die Energiemessung von Strahlen des Wellenlängengebietes 330 und 200 $\mu\mu$, so wird man in den Strahlengang zunächst die farblose Glasplatte einzuschalten, dann diese durch die Quarzplatte zu ersetzen und die bei dieser Vertauschung eintretende Aenderung des Galvanometerausschlages zu beobachten haben.

Analog wird für Wellenlängen zwischen 600 und 330 $\mu\mu$ wechselweise die rote Glasscheibe und die Quarzscheibe zu benutzen und endlich oberhalb 600 $\mu\mu$ abwechselnd ein Metall- oder Pappschirm anzuwenden und wieder aus dem Strahlengang zu entfernen sein. Hierbei ist als selbstverständlich vorausgesetzt, dass man die Hauptmenge der *ultraroten* Strahlen durch einen mit destillirtem Wasser gefüllten Quarztrog bereits vorher beseitigt hat.

Dass der bei der Vertauschung des roten bez. farblosen

Glasschirmes gegen die genannte planparallele Quarzplatte im Galvanometer beobachtete Ausschlag bei unseren Versuchen lediglich von der Energie von Strahlen derjenigen Wellenlänge herrührte, auf welche der Spectralapparat eingestellt ist, dass also der Einfluss der diffusen Strahlung vollständig beseitigt war, geht daraus hervor, das eine 0,01 mm dicke Glimmerplatte die Strahlen von der Wellenlänge 250 $\mu\mu$ *vollständig* absorbirte.

Ausführung der Versuche.

Die Versuchsreihen waren stets in der folgenden Weise angeordnet. Nachdem der Spiegel polirt, im Spiegelhalter befestigt und in der richtigen Stellung justirt war, sodass beim Umlegen des Prismentischchens F die Bilder in vollkommener Schärfe und gleicher Lage auf dem Spectrometerspalt erschienen, wurde der Spectralapparat auf die Wellenlänge $\lambda = 500\ \mu\mu$ eingestellt und das Reflexionsvermögen an dieser Stelle durch eine Reihe von neun Wechselbeobachtungen der für die Lagen 1 und 2 des Reflexprismas erhaltenen Galvanometerausschläge ermittelt. Dasselbe geschah sodann bei den Wellenlängen 450, 420, 385, 357, 326, 305, 288 und 251 $\mu\mu$.[1]) Am Schluss und in einigen Fällen auch während der Versuchsreihe wurden die Beobachtungen für $\lambda = 500\ \mu\mu$ wiederholt. Der Quotient der für die Lagen 1 und 2 beobachteten Ausschlagsmittel ergiebt nun nicht ohne weiteres das Reflexionsvermögen des untersuchten Materiales für die betreffende Wellenlänge. Dieses wäre nur dann der Fall, wenn die auf dem Spectrometerspalt bei beiden Prismenstellungen erzeugten Bilder des Diaphragmas C vollkommen gleiche Grösse hätten, eine Bedingung, die im allgemeinen nicht erfüllt und ohne Hinzunahme complicirter Hülfsreinrichtungen auch nicht erfüllbar sein wird. Die Versuche ergeben daher zunächst nur relative („scheinbare") Werte des Reflexionsvermögens. Die letzteren lassen sich aber unter Zuhülfenahme der Versuchsergebnisse unserer früher angestellten optischen Messungen ohne weiteres in absolute („wahre") Werte verwandeln, indem man sie mit einem für jeden einzelnen Spiegel constanten Reductionsfactor

1) In einigen Fällen wurde auch bei $\lambda = 338$ und 316 $\mu\mu$ beobachtet.

von solcher Grösse multiplicirt, dass das Reflexionsvermögen an der Stelle des Spectrums, welche den Ausgangspunkt[1]) unserer jetzigen Versuchsreihen bildet, den mittels der photometrischen Methode früher erhaltenen Wert annimmt.

Die Werte für das Reflexionsvermögen sind, falls dasselbe für das untersuchte Material nicht stark mit der Wellenlänge variirt, völlig unabhängig von der Wahl der Spaltbreite. Die letztere wurde infolge davon für die Beobachtungen bei verschiedener Wellenlänge verschieden gewählt und zwar im allgemeinen, wie folgt:

bei	700	500	450	420	385	357	326	305	288	251 $\mu\mu$
zu	$^1/_{20}$	$^1/_5$	$^1/_2$	$^3/_4$	$^1/_5$	1	$1^1/_2$	3	4	5 mm

In dem Gebiete kurzer Wellenlängen war die Benutzung so grosser Spaltbreiten angängig, da sie bei der ausserordentlich grossen Dispersion für die ultravioletten Strahlen ein ebenso reines Spectrum liefern, wie ein enger Spalt im sichtbaren Spectralgebiet. Nur bei dem Silber ist die Aenderung der Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge so gross, dass engere Spaltbreiten benutzt werden mussten. Dieselben betrugen innerhalb des Spectralgebietes 357—305 $\mu\mu$ etwa $1^1/_2$ mm.

Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse für sämtliche Metalle sollen am Schluss erörtert und hier zunächst nur zwei Beispiele einer Beobachtungsreihe im Ultraviolett auszugsweise mitgeteilt werden. Es ist dafür einerseits dasjenige Metall (Silber) gewählt worden, welches in dem genannten Spectralgebiet die ungleichförmigste, und andererseits dasjenige Metall (Platin), welches die gleichförmigste Curve des Reflexionsvermögens besitzt. (Vgl. Tab. 1.)

Die in der Verticalcolumne für Silber angegebenen „scheinbaren" Reflexionsvermögen müssen, da mittels der photometrischen Methode früher von uns für Silber bei $\lambda = 500$ der Wert 91,8 Proc. ermittelt worden ist, noch mit $91{,}8 / 78{,}5 = 1{,}169$ multiplicirt werden. Es folgen dann für die angegebenen vier Wellenlängen als „wahre" Reflexions-

1) Derselbe war $\lambda = 500$ $\mu\mu$ für die Untersuchung aller Metalle im *Ultraviolett*, mit Ausnahme von Silber und Gold, für die, ebenso wie für die Berechnung der Versuche im Ultrarot, $\lambda = 700$ $\mu\mu$ als Ausgangspunkt gewählt wurde.

Tabelle 1.

Hohlspiegel aus	Wellenlänge	Spaltbreite	Galvanometerausschläge: „directe" Strahlung, beobachtet			im Mittel	Galvanometerausschläge: „gespiegelte" Strahlung, beobachtet			im Mittel	Scheinbares Reflexionsvermögen $\frac{b}{a} \cdot 100$
	$\mu\mu$	mm				a				b	%
Silber (frisch hergestellt)	500	0,2	257	254	242	255	200	188	209	200	78,5
			257	263	256		205	198	—		
	338	1	26,8	25,0	22,8	25,4	12,9	12,6	11,0	12,0	47,3
			27,0	—	—		12,2	11,3	—		
	316	2	13,3	14,6	12,0	13,4	0,5	0,6	0,3	$0{,}4_8$	3,6
			13,0	14,2	—		0,4	0,5	0,6		
	251	5	6,0	6,2	5,9	$5{,}7_6$	1,9	1,8	1,5	$1{,}6_7$	29,0
			5,4	5,3	—		1,8	1,7	1,3		
Platin	500	0,2	169	173	171	170,2	84	84	84	84	49,3
			174	172	—		84	—	—		
	420	0,7	225	224	221	223,6	96	99	97	97	43,8
			232	216	—		96	—	—		
	357	2	189	186	194	187,8	71	71	66	69	36,7
			190	180	—		68	—	—		
	251	6	7,3	7,2	7,8	$7{,}4_5$	1,9	1,9	2,2	$2{,}1_8$	28,6
			8,0	7,7	8,0		1,9	2,3	2,5		
			7,3	6,8	—		2,2	—	—		
	500 (Controle)	0,2	226	206	226	224,4	105	113	112	110	49,5
			239	225	—		110	—	—		

vermögen des Silbers die Werte 91,8, 55,3, 4,2, 33,9 Proc. Die analoge Umrechnung mit dem Reductionsfactor 58,4/49,4 = 1,185 giebt für Platin beziehungsweise die Werte 58,4, 51,8, 43,4, 33,8 Proc.

Um uns davon zu überzeugen, dass die im Vorstehenden beschriebene Methode zu richtigen Resultaten führt, haben wir im sichtbaren Spectralgebiet die relativen Werte des Reflexionsvermögens für Silber und Gold ermittelt, die so erhaltenen Zahlen mit dem erforderlichen Reductionsfactor multiplicirt und mit den Ergebnissen unserer optischen Untersuchung für die genannten Metalle verglichen. Es zeigte sich durchweg eine gute Uebereinstimmung zwischen den nach den beiden so sehr verschiedenen Methoden erhaltenen Werten, wie aus nachfolgender Gegenüberstellung der auf beide Weisen erhaltenen Zahlen hervorgeht:

	Benutzte Methode	450	500	550	600	650	700 $\mu\mu$
Silber	Photometrie	90,6	91,8	92,5	93,0	93,6	94,6
	Wärmestrahlung	90,4	90,8	92,8	92,2	93,4	94,6
Gold	Photometrie	36,8	47,3	74,7	85,6	88,2	92,3
	Wärmestrahlung	31,3	46,8	73,2	83,3	89,5	92,8

Besonders beweiskräftig hierfür sind die Versuche mit dem Goldspiegel, da hier die Grösse des Reflexionsvermögens vom Blau bis zum Rot nahezu im Verhältnis 1 : 3 variirt und die beobachteten Abweichungen auf kleine Einstellungsfehler am Teilkreis zurückzuführen sind. Eine die Grenzen der Beobachtungsfehler überschreitende Abweichung findet sich nur bei der Wellenlänge 450 $\mu\mu$. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der Unsicherheit, welche der Photometrie im violetten Teil des Spectrums wegen der oben bereits angegebenen Gründe naturgemäss anhaftet.[1]) Man wird daher die nach der neuen Methode im Violett ($\lambda = 450$) erhaltenen Werte als die besseren anzusehen haben.

II. Ultraroter Teil.

Wie bereits in der Einleitung (p. 3 Abs. 2) erwähnt wurde, ist unsere Methode für das ganze Spectralgebiet an-

1) Vgl. E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 1. p. 366 (unten), 1900.

wendbar und gestattet das „wahre“ Reflexionsvermögen eines Spiegels für *alle* Wellenlängen zu ermitteln, sobald man dasselbe für eine einzelne dieser Wellenlängen, deren Wert alsdann den Anschlusspunkt bilden soll, zuvor auf photometrischem Wege (absolut) bestimmt hat. Voraussetzung ist dabei nur, dass der für diese Wellenlänge abgeleitete Reductionsfactor, welcher gleich dem Verhältnis des früher ermittelten „wahren“ zu dem jetzt gewonnenen „scheinbaren“ Reflexionsvermögen ist, auch für *alle anderen* Wellenlängen Gültigkeit hat. Das aber hängt lediglich davon ab, ob die von den „directen“ und den „gespiegelten“ Strahlen auf dem Spectrometerspalt gelieferten Bilder für eine gegebene Versuchsanordnung stets die gleiche Grösse haben, d. h. innerhalb welches Wellenlängengebietes der als Projectionssystem benutzte Quarz-Flussspat-Achromat (H in Fig. 1) als achromatisch angesehen werden kann. Das genannte Linsensystem war von der Firma C. Zeiss in Jena so berechnet, dass es für $\lambda = 300$ $\mu\mu$ am besten corrigirt war. Die nachstehende Tab. 2 enthält nun in der obersten Reihe die Wellenlängen, in der zweiten und dritten Reihe die zugehörigen Brechungsexponenten, und in der letzten Reihe die aus den Brennweiten der einzelnen drei Linsen des Systems durch Rechnung gefundenen Brennweiten für die verschiedenen Wellenlängen zwischen 186 und 2500 $\mu\mu$. Man erkennt, dass das System für Wellenlängen bis 1500 $\mu\mu$ als völlig ausreichend achromatisch anzusehen ist, erst für $\lambda = 2000$ und $\lambda = 2500$ $\mu\mu$ ergeben sich erhebliche Abweichungen. Es folgt daraus, dass unsere für das Ultraviolett benutzte Versuchsanordnung unmittelbar auch für das *Ultrarot* anwendbar war. Es war dazu nur notwendig, den mit Wasser gefüllten Quarztrog D zu entfernen. Die Methode gestaltete sich dabei insofern wesentlich einfacher, als es hier nicht mehr erforderlich war, eine elektrische Bogenlampe als Lichtquelle zu benutzen. Dieselbe wurde daher für die Versuche im Ultrarot durch einen frei brennenden Nernst'schen Glühkörper ersetzt.

Als ein Beispiel einer Beobachtungsreihe im Ultrarot dienen folgende auszugsweise für einige Wellenlängen mitgeteilten Versuchsdaten für Gold. (Vgl. Tab. 3.)

Tabelle 2.

λ =	186	360	656	1000	1500	2000	2500 $\mu\mu$
n (Quarz)	1,6750	1,5635	1,5418	1,5352	1,5287	1,5211	1,5120
n_1 (Flussspat)	1,5094	1,4455	1,4325	1,4290	1,4265	1,4241	1,4212
Brennweite in mm . .	150,2	150,3	151,3	149,7	149,4	147,1	144,6

Tabelle 3.

Hohlspiegel aus	Wellenlänge	Spaltbreite	Galvanometerausschläge									Scheinbares[1]) Reflexionsvermögen
			„directe“ Strahlung				„gespiegelte“ Strahlung					
			beobachtet			im Mittel a	beobachtet				im Mittel b	$\frac{b}{a} \cdot 100$
	$\mu\mu$	mm										%
Gold	700	0,15	88,2	88,3	88,1	88,2	67,0	67,1	67,0	67,0	67,0	76,0
Gold	800	0,15	168,0	167,0	166,8	167,3	130,0	131,0	131,5	131,5	131,0	78,3
Gold	1000	0,15	235,8	237,0	236,0	236,3	190,0	189,5	189,6	189,0	189,7	80,2
Gold	1500	0,15	157,0	156,2	156,5	156,6	125,4	125,6	125,4	125,0	125,3	80,3

1) Aus den in der letzten Verticalcolumne angegebenen Zahlen folgt das „wahre“ Reflexionsvermögen durch Multiplication mit dem Reductionsfactor 92,3/76,0.

Tabelle 4.

Reflexionsvermögen in Proce

für λ =	251	288	305	316	326	338	3
Silber (frisch)	34,1	21,2	9,1	4,2	14,6	55,5	7
Silber (alt)	17,6	14,5	11,2	5,1	8,0	41,1	5
Platin	33,8	38,8	39,8	—	41,4	—	4
Nickel	37,8	42,7	44,2	—	45,2	46,5	4
Stahl (ungehärtet)	32,9	35,0	37,2	—	40,3	—	4
Gold	38,8	34,0	31,8	—	28,6	—	2
Kupfer (galvanisch verkupfert) . . .	—	—	—	—	—	—	
„ (reinstes des Handels) . . .	25,9	24,3	25,3	—	24,9	—	2
Rosse'sche Legirung 68,2 Cu + 31,8 Sn (identisch mit Brashear)	29,9	37,7	41,7	—	—	—	5
Schröder'sche Legirung Nr. 1 66 Cu + 22 Sn + 12 Zn	40,1	48,4	49,8	—	54,3	—	5
Schröder'sche Legirung Nr. 6 60 Cu + 30 Sn + 10 Ag	39,2	42,7	44,7	—	50,1	—	5
Mach'sches Magnalium 69 Al + 31 Mg	67,0	70,6	72,2	—	75,5	—	8
Brandes-Schünemann'sche Legirung 41 Cu + 26 Ni + 24 Sn + 8 Fe + 1 Sb	35,8	37,1	37,2	—	39,3	—	4

Versuchsergebnisse.

Die Mittelwerte aller Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung für das *Ultraviolett* und *Ultrarot*, sowie derjenigen unserer früheren (photometrischen) Arbeit und einer Anzahl von gleichfalls auf optischem Wege neuerdings ausgeführten Controlreihen sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Die darin für das Wellenlängengebiet 251—700 $\mu\mu$ mitgeteilten Zahlen unterscheiden sich nur bezüglich der Werte für *Silber* („*alt*“), *Stahl* und *Kupfer* von den bereits früher[1]) abgedruckten, und zwar bei dem 3 Jahr alten Silber- und dem Stahlspiegel aus dem Grunde, weil inzwischen noch erneute Bestimmungen des Reflexionsvermögens im sichtbaren

1) E. Hagen und H. Rubens, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 173. 1901.

Tabelle 4.

auffallenden Strahlung.

5	420	450	500	550	600	650	700	800	900	1000	1200	1500 $\mu\mu$
,4	86,6	90,5	91,3	92,7	92,6	93,5	94,6	96,3	—	96,6	—	98,4
,0	78,0	81,1	83,9	85,0	86,3	88,6	—	91,6	—	94,4	97,1	98,5
,4	51,8	54,7	58,4	61,1	64,2	66,3	69,0	70,3	73,6	75,5	77,7	79,0
,6	56,6	59,4	60,8	62,6	64,9	65,9	68,8	69,6	71,6	73,5	76,5	81,4
,8	51,9	54,4	54,8	54,9	55,4	55,9	57,6	58,0	—	62,3	67,8	71,9
,1	29,3	33,1	47,0	74,0	84,4	88,9	92,3	94,9	96,4	97,1	97,6	97,3
	—	48,8	53,3	59,5	83,5	89,0	90,7	—	—	—	—	—
6	32,7	37,0	43,7	47,7	71,8	80,0	83,4	88,6	91,6	93,0	95,1	94,5
1	56,4	60,0	63,2	64,0	64,3	65,6	66,8	71,5	74,1	74,6	75,4	76,5
0	62,2	62,6	62,5	63,4	64,2	65,1	67,2	71,5	73,2	74,9	76,1	76,5
3	59,6	60,8	62,5	63,6	65,2	66,6	69,4	74,5	74,9	76,0	76,1	77,0
9	83,3	83,4	83,3	82,7	83,0	82,1	83,3	84,3	—	84,1	—	83,6
3	47,2	49,2	49,3	48,3	47,5	49,7	54,9	63,1	—	71,3	—	80,9

Teile des Spectrums für diese Spiegel ausgeführt worden sind, welche eine Umrechnung der Werte für 251—420 $\mu\mu$ notwendig machten.

Für das *Kupfer* sind in der Tab. 4 zwei Zahlenreihen eingesetzt. Die erste (für 450—700 $\mu\mu$) gilt für einen von C. Zeiss in Jena hergestellten und dann von uns seiner Zeit mit einem dünnen, galvanisch niedergeschlagenen Ueberzug versehenen Kupferspiegel. Die Kupferhaut muss indes allmählich durch das wiederholte Poliren des Spiegels abgerieben worden sein, denn der Spiegel ergiebt jetzt für das Reflexionsvermögen kleinere Werte, welche sehr nahezu mit denjenigen übereinstimmen, welche er *vor* der Verkupferung seiner Zeit ergeben hatte.[1]) Aus diesem Grunde ist die zweite Zahlen-

1) Vgl. E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 1. p. 372. 1900.

reihe in der Tabelle als für „reinstes Handelskupfer“ gültig bezeichnet worden.

Das Verhalten der einzelnen Metalle hinsichtlich ihres Reflexionsvermögens im Ultraviolett und im sichtbaren Spectralgebiet ist aus den Figg. 2, 3 und 4 ersichtlich, welche den Inhalt der Tab. 4 von 250—700 $\mu\mu$ in graphischer Form wiedergeben und in welche obigem zufolge für $\lambda = 450\ \mu\mu$

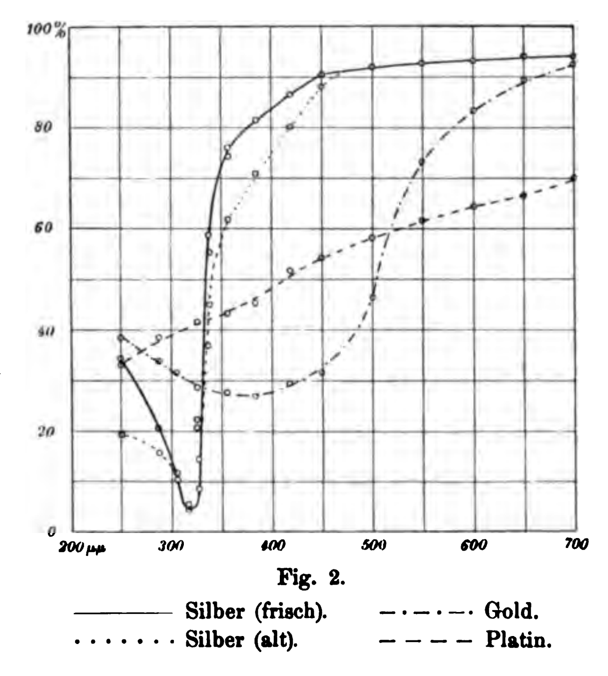


Fig. 2.

——— Silber (frisch). —·—·— Gold.
······· Silber (alt). — — — — Platin.

stets der neu erhaltene Wert des Reflexionsvermögens eingetragen ist.

Die in diesen drei Figuren enthaltenen Curven zeigen, dass das Reflexionsvermögen des Silbers unterhalb der Wellenlänge 450 $\mu\mu$ schnell abfällt und nahe bei 320 $\mu\mu$ ein Minimum von etwa 4 Proc. erreicht, dessen Lage übrigens schon von Hrn. Schumann und von Hrn. Glatzel[1]) bei ihren photographischen Versuchen richtig erkannt war. Das Auftreten dieses Reflexionsminimums steht im Einklang mit den

1) l. c.

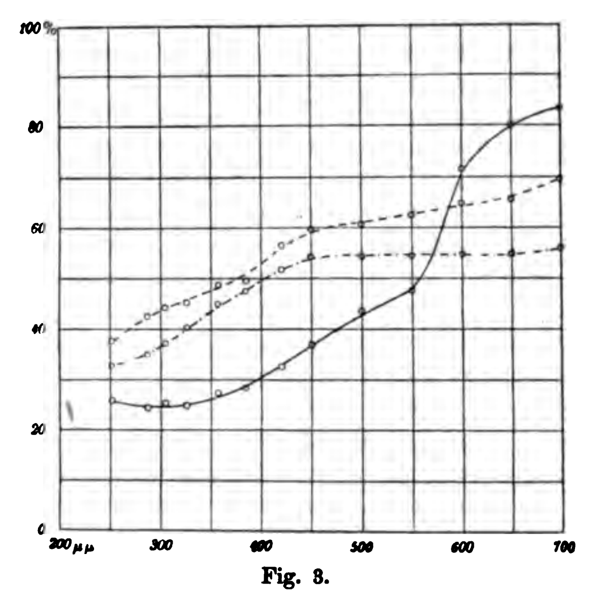


Fig. 3.

——— Kupfer. – – – – Nickel. –·–·–· Stahl.

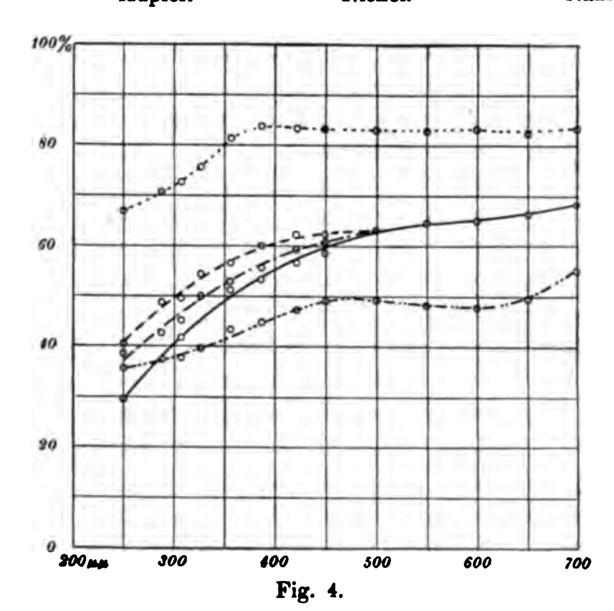


Fig. 4.

····· Magnalium. –·–·– Schröder Nr. 6. ——— Schröder Nr. 1.
– – – Rosse (Brashear). –··–··– Brandes & Schünemann.

Versuchen der Herren Liveing und Dewar[1]) aus dem Jahre 1883, welche feststellten, dass die von Chardonnet[2]) beobachtete Durchlässigkeit des Silbers für ultraviolette Strahlen sich auf ein enges Spectralgebiet zwischen $\lambda = 309$ und 325 $\mu\mu$ beschränkt. Auch Hrn. Nutting's Versuche haben diese Thatsache neuerdings[3]) bestätigt. Während Silber für sichtbare Strahlen unter den Metallen die bei weitem am besten reflectirende Substanz ist, zeigt es für ultraviolette Strahlen von 250—350 $\mu\mu$ von allen untersuchten Metallen das geringste Reflexionsvermögen und reflectirt bei 320 $\mu\mu$ weniger als eine einzelne Quarzfläche, deren Reflexionsvermögen bei dieser Wellenlänge gleich 4,92 Proc. ist.

Die in der Fig. 2 durch eine ausgezogene Linie für Silber angegebene Curve giebt das Reflexionsvermögen eines frisch hergestellten Silberspiegels an, während die punktirte Curve sich auf einen frisch polirten, aber etwa drei Jahre alten Silberspiegel[4]) bezieht. Aeusserlich unterscheiden sich beide Spiegel nicht merklich voneinander.

Im Gegensatz zum Verhalten des Silbers zeigt das Reflexionsvermögen des Goldes, ebenso wie das des Kupfers, im sichtbaren Spectralgebiet erheblich stärkere Aenderungen als im Ultraviolett. Bei beiden Metallen tritt im Ultraviolett ebenso wie beim Silber ein Minimum des Reflexionsvermögens hervor, doch ist dasselbe weit weniger stark ausgeprägt. Platin, Eisen und Nickel zeigen für alle untersuchten Strahlen angenähert den gleichen Verlauf. Interessant ist hierbei der deutlich erkennbare Parallelismus der Eisen- und Nickelcurve, welcher bekanntlich auch schon früher im ultraroten Spectralgebiet beobachtet worden ist.[5])

Bezüglich des Reflexionsvermögens der *Spiegelmetalle* (Fig. 4) war bereits in unserer früheren Arbeit darauf hingewiesen, dass das Rosse'sche bez. Brashear'sche Spiegelmetall und die Schröder'schen Legirungen nahezu ein gleiches

1) G. D. Liveing und J. Dewar, Chem. News **47.** p. 121. 1883.

2) Chardonnet, Compt. rend. **94.** p. 1171. 1882.

3) l. c.

4) Die für einen 3 Jahr alten Silberbelag dargestellte Curve der Fig. 2 bezieht sich auf einen anderen Silberspiegel als den in der Tab. 4 für Silber (alt) angegebenen.

5) H. Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 265. 1889.

und dem des reinen Nickels ausserordentlich ähnliches Verhalten zeigen, sodass die entsprechenden Curven für den sichtbaren Teil des Spectrums fast genau übereinanderfallen. Im ultravioletten Spectralgebiet sind die Unterschiede grösser und zwar erweist sich die 12 Proc. Zink enthaltende Schröder'sche Legirung Nr. 1 den beiden anderen genannten Spiegelmetallen überlegen. Die Curve der 10 Proc. Silber enthaltenden Schröder'schen Legirung Nr. 6 liegt an allen Stellen zwischen den beiden anderen. Die in die Fig. 4 eingezeichneten Punkte, welche die beobachteten Werte für die Schröder'sche Legirung Nr. 6 darstellen, zeigen bis etwa 325 $\mu\mu$ ein rascheres Abfallen des Reflexionsvermögens, welches seinen Grund in dem Silbergehalte der Legirung haben dürfte.

Ein total abweichendes Verhalten zeigt einerseits das Brandes & Schünemann'sche Spiegelmetall und andererseits das Mach'sche Magnalium.

Ersteres besitzt ein verhältnismässig niedriges Reflexionsvermögen. Indes hat sich die von uns schon früher hervorgehobene, vortreffliche Haltbarkeit dieser Legirung auch weiterhin bestätigt. Ein seit dem Januar 1899 in freier Luft aufgehängter derartiger Spiegel, welcher seit dieser Zeit sämtlichen atmosphärischen Einflüssen (Schnee, Regen, Staub) ausgesetzt war, hat sich bezüglich seiner Oberflächenbeschaffenheit kaum geändert.

Wie aus der Fig. 4 und der Tab. 4 weiter ersichtlich ist, zeichnet sich das Magnalium durch ein ausnehmend hohes Reflexionsvermögen aus, welches für das Spectralbereich zwischen $\lambda = 385$ und $\lambda = 1500$ $\mu\mu$ nahezu constant ist. Unterhalb 385 $\mu\mu$ fällt die Curve langsam ab, aber selbst für $\lambda = 251$ $\mu\mu$ beträgt das Reflexionsvermögen immer noch 67 Proc.

Bezüglich des Verhaltens der Metalle hinsichtlich ihres Reflexionsvermögens für *ultrarote* Strahlen, wie es sich in den in der Tab. 4 für $\lambda = 800$—1500 $\mu\mu$ mitgeteilten Zahlen ausdrückt, ist wenig hinzuzufügen. Der Verlauf der Erscheinung ist hier ausserordentlich viel gleichförmiger als im sichtbaren und im ultravioletten Spectralgebiet.

(Eingegangen 3. März 1902.)

---

2. *Interferenzröhren für elektrische Wellen; von August Becker.*

(Auszug aus der Heidelberger Dissertation.)

---

§ 1. Einleitung.

Während man über die Ausbreitung der elektrischen Wellen längs Drähten hinreichend unterrichtet ist, haben sich nur sehr wenige mit der Frage nach der Fortpflanzung elektrischer Wellen in Metallröhren beschäftigt. Sieht man von einigen Andeutungen Righi's[1]) über diesen Gegenstand ab, so war V. v. Lang[2]) der erste, der durch Benutzung der von Quincke[3]) in die Akustik eingeführten Interferenzröhre zur Messung der Längen elektrischer Wellen diese Frage zu beantworten suchte. Seine Versuche wurden von Himstedt[4]) mit einigen Modificationen wiederholt, und Drude[5]) kam zu dem Resultat, dass die Länge der von einem Righi'schen Erreger ausgesandten Wellen, wenn man sie mit Hülfe einer Quincke'schen Interferenzröhre misst, nahezu gleich dem doppelten Durchmesser der Röhre ist.

Eine Wiederholung der v. Lang'schen Versuche führte mich auf dasselbe Resultat, das Drude schon vorher erhalten hat. Ich gebe dasselbe im Folgenden nur deshalb kurz wieder, weil ich die Arbeit von Drude erst im Verlauf meiner Versuche kennen lernte und daher die Anordnung derselben von derjenigen Drude's etwas abweicht; ferner scheint es mir für die Theorie von Vorteil zu sein, das Verhältnis der gemessenen Wellenlängen zum Durchmesser der benutzten Röhren aus mehreren mit verschiedenen Röhrendurchmessern angestellten Versuchen entnehmen zu können.

---

1) A. Righi, Die Optik der elektrischen Schwingungen, deutsch von Dessau, p. 135. 1898.
2) V. v. Lang, Wied. Ann. **57**. p. 430. 1896.
3) G. Quincke, Pogg. Ann. **128**. p. 175. 1866.
4) F. Himstedt, Ber. d. Naturf.-Gesellsch. Freiburg, **11**. p. 33.
5) P. Drude, Wied. Ann. **65**. p. 481. 1898.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers stellte ich dann Versuche mit einer anderen ebenfalls von ihm in die Akustik eingeführten Interferenzröhre, der T-Töhre[1]), an. Da dieselbe schon für akustische Versuche als der einfachste Apparat zur Erzielung von Interferenzen angesehen wurde, so versprach ihre Anwendung für elektrische Wellen grössere Bequemlichkeit als mit der von V. v. Lang eingeführten Interferenzröhre. Es zeigten sich bei ihr analoge Erscheinungen wie bei dieser, und ausserdem giebt sie ein geeigneteres Mittel zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten — vornehmlich flüssiger Isolatoren — da es dabei nicht nötig wird, dieselben in genau den Dimensionen der Röhre angepassten Trögen zu verwenden.

Der einfacheren Bezeichnung halber sei im Folgenden die von V. v. Lang benutzte Röhre kurz „Interferenzröhre" genannt im Gegensatz zu den von mir eingeführten „T-Röhren".

I. Interferenzröhre.

§ 2. Versuchsanordnung.

Da es mir auffiel, dass Himstedt in der Beschreibung der Versuchsanordnung zur Demonstration von Interferenzerscheinungen mit der Quincke'schen Interferenzröhre erwähnt, er habe nicht, wie v. Lang, durch einfaches Aneinanderfügen der Metallteile von Erregerkasten, Röhre und Empfängerkasten merkbare Interferenz durch Veränderung der Länge des Auszuges der Röhren erhalten können, so suchte ich zur Erklärung dieser Erscheinung möglichst seine Anordnung beizubehalten.

Der Erreger befand sich in einem Zinkkasten, der einen weit übergreifenden Deckel besass, ausserdem an der Rückwand zwei enge Oeffnungen, durch welche die Drähte zum Erreger isolirt eingeführt wurden. In der Mitte der Vorderwand war über einer 8,5 cm weiten Oeffnung eine 34,6 cm lange Zinkröhre angesetzt; dieselbe verengerte sich in 29 cm Abstand vom Kasten auf 6 cm Durchmesser, um durch ein

---

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 177. 1866.

gleichweites Ansatzstück mit der Interferenzröhre verbunden zu werden.

Als Empfänger benutzte ich mehrere verschiedene Cohärer. Dieselben lagen horizontal vor der Mitte der an einem grossen Kasten aus Weissblech auf der Vorderseite angebrachten Oeffnung von 6 cm Durchmesser. Statt die Ausschläge einer Galvanometernadel als Maass für die den Cohärer treffende Strahlungsenergie zu benutzen, wie es V. v. Lang that, wurde der Strom von drei kleinen Accumulatoren durch den Cohärer, einen eingeschalteten variablen Widerstand und die Windungen eines empfindlichen Relais geleitet. Wurde durch Verminderung des Widerstandes im Cohärer der Anker am Relais angezogen, so wurde dadurch ein zweiter Strom geschlossen, der von einem grösseren Accumulator geliefert war und den Hammer einer elektrischen Klingel so lange in Bewegung setzte, bis eine Erschütterung des Cohärers durch leichtes Klopfen mit einem dünnen Holzstäbchen den Widerstand im Cohärer vergrösserte und dadurch den Metallcontact am Relais aufhob.

Als Stromquelle für den Erreger benutzte ich ein Inductorium, das in Luft 2—3 cm lange Funken gab, wenn es durch drei grosse Accumulatoren gespeist wurde.

Dieses Inductorium war direct hinter dem Erregerkasten aufgestellt und durch kurze gerade Drähte mit dem Erreger verbunden. Es zeigte sich, dass ein Abschirmen oder weiteres Entfernen desselben vom Empfänger nicht notwendig war; sogar eine kleine Oeffnung am Deckel des Empfängerkastens zum Einführen des Holzstäbchens brachte bei dieser Anordnung keine Störung.

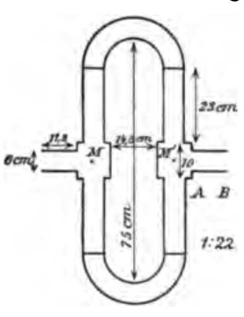


Fig. 1.

Es wurden zwei Interferenzröhren mit verschiedenen Dimensionen untersucht. Beide besassen nach den Erfahrungen des Hrn. v. Lang angebrachte würfelförmige Kästchen an den Verzweigungsstellen der Röhren. Die Dimensionen der *weiten* Röhre sind aus der obenstehenden Fig. 1 zu entnehmen.

Die *enge* Interferenzröhre hatte 3,1 cm Rohrdurchmesser mit Würfelkästchen von 5 cm Höhe, Breite und Länge. Der

Abstand der Kastenmitten *MM'*, über den Auszug im Innern der Röhren gemessen, betrug 83,5 cm, und die Schenkel konnten um 19 cm wirksam verschoben werden. Beide Röhren waren aus Zinkblech und besassen 11,3 bez. 11,0 cm lange Ansätze *AB* zur metallischen Verbindung mit den gleichweiten Rohrstücken am Erreger- und Empfängerkasten.

§ 3. Erreger.

Es wurden verschiedene Erreger verwendet, deren wirksame Funken teils in Luft, teils in Paraffinöl übersprangen. Einige derselben gebe ich hier an:

Erreger I.[1]) In der horizontalen Brennlinie eines parabolischen Hohlspiegels aus vernickeltem Metallblech lag ein Ebonitcylinder, der die vier Kugeln des Senders enthielt. Die beiden inneren eigentlichen Erregerkugeln von conischer Form waren 3,65 cm lang und ragten zur Hälfte in einen kleinen Hohlraum der Ebonitfassung, der mit Paraffinöl gefüllt war. Zwei kleinere äussere Kugeln standen diesen gegenüber; von ihnen führten dünne Drähte im Innern von Ebonitröhren zu den Polen des Inductoriums.

Erreger II. Zwei hohle vernickelte Messingkugeln von je 8,85 cm Durchmesser trugen an schwach gebogenen 4,5 cm langen und 5,06 mm dicken Messingstangen zwei kleinere Kugeln von je 1,28 cm Durchmesser; zwischen diesen sprang

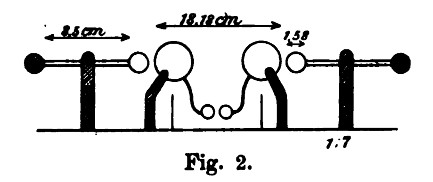


Fig. 2.

der Erregerfunke im Oel über. Die beiden an 8,5 cm langen Messingstäbchen befestigten hohlen Zuleitungskugeln hatten 1,58 cm Durchmesser. In ihrer unmittelbaren Nähe wurden die vom Inductorium kommenden Kupferdrähte an den Messingstäbchen befestigt.

1) E. Ernecke, Ueber elektr. Wellen. Exp.-Vortrag im Naturw. Ferienkurs Berlin, 2. October 1897, p. 3.

Erreger III. Derselbe entsprach genau dem von Hertz[1]) zur Erzielung kurzer Wellen benutzten Sender. Er hatte die Gestalt eines massiven cylindrischen Messingkörpers von 1,95 cm Durchmesser und 26 cm Gesamtlänge, der in der Mitte durch eine Funkenstrecke unterbrochen war, deren Pole beiderseits durch Kugelflächen von 2,07 cm Radius gebildet wurden. Die Zuleitungsdrähte mündeten am Grunde dieser Kugeln. Dieses Erregersystem war in eine weitere Glasröhre eingeschlossen und durch Korke, durch welche man die Messingstiele steckte, festgehalten. Die Glasröhre wurde mit Paraffinöl gefüllt; eine in ihrer Mitte angefügte, etwa 2 cm weite Röhre führte die sich bildenden explosiven Gase nach aussen.

Erreger IV. Eine Hohlkugel aus Zink mit 5 cm Durchmesser war mittels einer Elfenbeinschraube auf ihrer Unterlage befestigt. Als Zuleitungskugeln waren auf 6,3 cm langen Messingstäbchen zwei Zinkkugeln von 1,98 cm Durchmesser aufgeschraubt.

Erreger V. Drei massive, in gleicher Höhe stehende Zinkkugeln von je 3 cm Durchmesser dienten als Erregerkugeln; mit dem Inductorium waren zwei Zuleitungskugeln von je 1,05 cm Durchmesser verbunden. Es gingen hierbei vier Funken continuirlich über.

Erreger VI. Derselbe entsprach dem von Hertz[2]) in einem grossen Teil seiner Untersuchungen benutzten Plattensender. Zwei 41 cm lange, 0,72 cm dicke Messingstangen trugen an den zugewandten Enden 3 cm Durchmesser besitzende Messingkugeln, an den anderen Enden 39,9 × 39,9 cm grosse Zinkplatten. Das ganze war auf einem Brett montirt und wurde ohne Erregerkasten mit den Kugeln direct vor den Ansatz der Interferenzröhre gestellt.

§ 4. Cohärer.

Da von vornherein die Wirkung des Cohärers als Resonator nicht ausgeschlossen schien, so wurden mehrere Cohärer von verschiedener Grösse und verschiedener Metallfüllung benutzt.

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 769. 1889.
2) H. Hertz, Wied. Ann. 34. p. 551. 1888.

Cohärer A. Derselbe bestand aus einer 15 cm langen, 2 cm weiten Glasröhre, die nach den Angaben v. Lang's mit kleinen Eisenschrauben von 0,065 g Gewicht auf etwa dreiviertel des Inhaltes angefüllt war. Die Enden der Röhre wurden durch Korke mit glatt polirten Messingbacken geschlossen.

Cohärer B. War dem ersten Cohärer analog; seine Länge betrug nur 4 cm.

Cohärer C. Rotgusscohärer von 9,5 cm Länge, den ich der Güte des Hrn. Geh. Oberpostrat Dr. Strecker in Berlin verdankte. Der Strom wurde durch blanke Kupferdrähte, die durch die verschliessenden Korke eingesteckt waren, zu- und abgeleitet.

Cohärer D. Derselbe war ebenfalls ein Rotgusscohärer von 7,8 cm Länge mit blanken Messingdrähten als Pole.

Die angeführten Cohärer wurden im Verlauf meiner Untersuchungen nur so lange verwendet, als es galt, deren Einfluss auf die gemessene Wellenlänge zu finden. Alle anderen Versuche wurden mit dem grossen Schraubencohärer ausgeführt, der nach Einschaltung von 38 Ω Ballastwiderstand die genauesten und sichersten Resultate lieferte.

§ 5. Messungen.

Die im Folgenden angegebenen Resultate wurden dadurch erhalten, dass die betreffenden Erreger in variablem Abstand a von der Oeffnung in den Erregerkasten gebracht wurden. Der während einer Beobachtungsreihe constante Auszug der Interferenzröhre sei mit S_2, der variable mit S_1 bezeichnet. Es wurde für ein festes S_2 jedesmal die Lage von S_1 notirt, für welche die Klingel im Empfängerkasten nicht ansprach. Mit einiger Sorgfalt konnte das Relais und die Pressung des Metallfeilichts im Cohärer derart regulirt werden, dass ein scharfes Minimum von nicht mehr als 1—2 mm Breite auftrat.

Ehe ich zu definitiven Messungen schritt, stellte ich die Anordnung von Himstedt dadurch her, dass zwischen Geber und Interferenzröhre sowie zwischen dieser und dem Empfänger eine Luftstrecke von je 20 cm eingeschaltet wurde, innerhalb deren je ein grösserer Metallschirm aufgestellt war, der in gleicher Höhe mit den Röhren 2,5 cm weite Oeffnungen besass.

Vom Cohärer wurde dann ein isolirter Draht in der Rohraxe bis zur Mitte des benachbarten Würfelkästchens entlang geführt. Während Himstedt mit dieser Anordnung brauchbare Resultate erhielt, konnte ich nie ein Ansprechen der Klingel wahrnehmen. Es liesse sich daraus vielleicht die Erscheinung dadurch erklären, dass wohl Himstedt ein viel grösseres Inductorium hatte, was ich aus der Benutzung eines rotirenden Quecksilberunterbrechers schliesse, sodass die den Cohärer treffende Strahlung auch für die Minimumstellung intensiv genug war, den Widerstand des Cohärers bedeutend zu verringern. Durch Einführung der Luftstrecke wäre die Energie abgeschwächt worden, sodass die Minima hervortreten konnten. Es schien mir die Erscheinung dadurch erklärlich; ich verfolgte dieselbe daher nicht weiter, sondern fügte die Röhren alle nach dem Beispiel V. v. Lang's metallisch aneinander.

Mit dieser Anordnung konnte genau gemessen werden. Die Dauer des Stromschlusses wurde nicht peinlich constant gehalten, da die Empfindlichkeit des Cohärers derart geregelt war, dass auch bei längerem Stromschluss die Klingel in den Minimumstellungen von S_1 nicht ansprach. Gerade durch Variiren der Dauer des Stromschlusses in der Nähe dieser Stellungen war ein scharfes Einstellen ermöglicht, da für die genaue Lage des Minimums selbst bei minutenlangem Stromschluss die Klingel in Ruhe blieb. Andererseits gab ein kurzer Stromschluss oft unregelmässige Resultate, da die Funken des Oscillators bei ihrer raschen Aufeinanderfolge, wie schon Righi[1]) bemerkte, Wellen von ungleicher Intensität aussenden, was nur durch längeren Schluss des Primärstromes compensirt wird.

Die folgenden Resultate sind Mittelwerte aus 5—8 gut übereinstimmenden Beobachtungen.

Tabelle 1.

Erreger II. Grosser Schraubencohärer A.

$S_2 = 0.$

S_1	2,55		7,50		12,19		17,40 cm
$\lambda/2$		4,95		4,69		5,21 cm	

Wellenlänge im Mittel: $\lambda = 9,90$ cm.

1) A. Righi, l. c. p. 35.

Tabelle 2.

Erreger III. Schraubencohärer A.

$S_2 = 0.$

S_1	2,68		7,74		12,6 cm
$\lambda/2$		5,06		4,86 cm	

Wellenlänge im Mittel: λ = 9,92 cm.

Tabelle 3.

Erreger IV. Schraubencohärer A.

$S_2 = 0.$

S_1	2,56		7,42		12,13		17,12 cm
$\lambda/2$		4,86		4,71		4,99 cm	

Wellenlänge im Mittel: λ = 9,70 cm.

Tabelle 4.

Erreger V. Schraubencohärer A.

$S_2 = 0.$

S_1	2,50		7,55		12,46 cm
$\lambda/2$		5,05		4,91 cm	

Wellenlänge im Mittel: λ = 9,96 cm.

$S_2 = 0.$

S_1	2,55		7,60		12,50 cm
$\lambda/2$		5,05		4,90 cm	

Wellenlänge im Mittel: λ = 9,95 cm.

S_2 = 6 cm.

S_1	3,47		8,47		13,50 cm
$\lambda/2$		5,0		5,03 cm	

Wellenlänge im Mittel: λ = 10,03 cm.

Tabelle 5.

Erreger VI. Schraubencohärer A.

$S_2 = 0.$

S_1	2,53		7,53 cm
$\lambda/2$		5,0 cm	

Wellenlänge im Mittel: λ = 10,0 cm.

Enge Interferenzröhre.

Tabelle 6.

Erreger IV mit Kugeln von 3 und 1 cm Durchmesser.
$S_2 = 0$. Schraubencohärer A.

S_1	1,50	4,44	6,45 cm
$\lambda/2$	2,64	2,31 cm	

Wellenlänge im Mittel: $\lambda = 4,94$ cm.

Tabelle 7.

Erreger IV mit Kugeln von 2 und 1 cm Durchmesser.
$S_2 = 0$. Schraubencohärer A.

S_1	1,37	4,17	6,40 cm
$\lambda/2$	2,80	2,23 cm	

Wellenlänge im Mittel: $\lambda = 5,03$ cm.

Die Messungen mit dieser Röhre waren viel schwieriger, da die Energie der Strahlung stark beeinträchtigt wurde.

Es geht aus den Beobachtungen in Uebereinstimmung mit Drude hervor, dass die gemessene Wellenlänge von den Dimensionen und der Form der Erreger unabhängig ist.

Um zu entscheiden, ob die Länge der durchlaufenen Rohrstrecke auf die Wellenlänge von Einfluss ist, wurde sowohl die Länge eines die Interferenzröhre mit dem Senderkasten verbindenden 6 cm weiten Zwischenstückes als auch die Länge der Interferenzröhre selbst dadurch continuirlich geändert, dass für die einzelnen Bestimmungsreihen der Auszug S_2 vergrössert wurde.

Es ergab sich dabei für jede Lage von S_2 eine Wellenlänge von etwa 9,94 cm.

Die Gesamtlänge der Interferenzröhre hat danach keinen wesentlichen Einfluss auf die gemessene Wellenlänge.

Abblendende Diaphragmen in den Röhren wurden nicht benutzt, da sich ergab, dass dieselben nur eine bedeutende Schwächung der durchtretenden Energie herbeiführten, die Reinheit der Messung aber nicht beeinflussten. Ebenso war die Einstellung von S_1 weniger leicht, wenn in den beiden Zinkkästchen der Interferenzröhre je ein Winkelspiegel aus Zinkblech derart aufgestellt wurde, dass die auffallenden Wellen direct in die Verzweigungen reflectirt wurden.

Ich untersuchte ferner den Einfluss der Cohärer und fand keine wesentliche Aenderung der Wellenlänge.

Eine Resonanzwirkung des Cohärers ist also ausgeschlossen. Ich ziehe aus den vorhergehenden Beobachtungen den Schluss: *Mit der verzweigten Interferenzröhre werden nur solche Wellenlängen gemessen, die zu ihren Querdimensionen in ganz bestimmtem Verhältnis stehen.*

Ich gebe die bis jetzt erhaltenen Resultate über Messungen mit der Interferenzröhre von V. v. Lang, Drude und mir übersichtlich an:

Rohrdurchmesser $2R$	Wellenlänge $\lambda/2$	$\frac{\lambda}{4R}$
	v. Lang.	
5,9 cm	4,4 cm	0,745
4,95 cm	4,26 cm	0,860
	Drude.[1]	
4,7 cm	4,5 cm	0,957
2,0 cm	2,25 cm	1,125
	Becker.	
6,0 cm	4,98 cm	0,830
3,1 cm	2,49 cm	0,803

Ob die obigen Resultate von vornherein miteinander verglichen werden dürfen, scheint mir insofern zweifelhaft, als man wohl den Einfluss abblendender Diaphragmen noch nicht genügend kennt und die verschiedenen Versuche sich nicht nur durch die Dimensionen der Interferenzröhren, sondern auch durch mehr oder weniger willkürlich eingefügte Diaphragmen unterscheiden. Nach Drude wäre die halbe Wellenlänge annähernd dem Durchmesser der Interferenzröhre gleich. Seine Untersuchungen unterscheiden sich indes von den anderen dadurch, dass er keine würfelförmigen Kästchen hatte, die nach den Erfahrungen v. Lang's eine wesentliche Rolle zu spielen scheinen. Bei meinen Versuchen ist auffallend, dass die gemessene Wellenlänge fast genau der Seitenlänge dieser Kästchen war, welche für die beiden Röhren 9,98 bez. 4,9 cm betrug. Das Resultat Drude's würde damit nicht in Widerspruch stehen. Indessen lassen die wenigen Beobachtungsergebnisse in dieser Richtung noch keinen Schluss zu.

1) P. Drude, Wied. Ann. 65. p. 481. 1898.

§ 6. Interferenzröhre als Polarisator.

Um nach der Methode v. Lang's[1]) die Dielektricitätsconstanten flüssiger Isolatoren zu bestimmen, stellte ich die Schenkel der Interferenzröhre vertical. Auf diese Weise glaubte ich den unteren Teil mit der betreffenden Flüssigkeit füllen zu können, um dann, falls keine zu grosse Absorption der Wellen stattfände, die Verschiebung der Maxima und Minima, die durch Ersetzen einer entsprechenden Luftstrecke durch die Flüssigkeit hervorgerufen wurde, zu messen. Es zeigte sich aber, dass die Röhre in verticaler Stellung keine Strahlen durchliess, auch wenn beide Schenkel nur mit Luft gefüllt waren. Eine Drehung der Cohärer änderte an der Erscheinung nichts. Eine Drehung der Interferenzröhre nach der Horizontalen zu gab unter einem bestimmten Winkel wieder Ansprechen der Klingel, bis bei genau horizontaler Lage das Maximum der Erregung im Cohärer erreicht war. Man hat sonach die Interferenzröhre als Polarisationsapparat anzusehen, der nur solche Schwingungen hindurchlässt, die parallel zur Ebene der Röhre erfolgen; unter einem gewissen Winkel kann dann nur die nach der geneigten Ebene genommene Componente der Schwingung durchtreten. Die elektrischen Schwingungen gehen parallel zur Axe des Oscillators vor sich und erfolgen nach den Untersuchungen von Trouton[2]) und Righi[3]) in Uebereinstimmung mit der Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie senkrecht zur Polarisationsebene. Diese ist also durch die Ebene gegeben, die man durch die verticale Interferenzröhre und die Fortpflanzungsrichtung der Welle legen kann.

Es ist dadurch ein Mittel gegeben, die Schwingungsrichtung eines Oscillators zu bestimmen. Ausserdem lässt sich die Energie der in die Röhre einfallenden Wellenbewegung oder die Amplitude derselben messen, die z. B. bei gleichbleibendem Erreger durch vorgelegte absorbirende oder reflectirende Substanzen oder durch Abzweigung der Zuleitungs-

1) V. v. Lang, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Mathem.-Naturw. Kl. 104. Abt. IIa.

2) F. T. Trouton, Nature 39. p. 393. 1889.

3) A. Righi, l. c. p. 142.

röhren geändert werden kann. Versuche bestätigten, dass der Grenzwinkel des Ansprechens der Klingel für constant bleibende Anordnung der Apparate annähernd derselbe bleibt; mit der Amplitude der Schwingung ändert er sich. Die Interferenzröhre gestattet auf diese Weise alle Energiemessungen, die Righi[1]) mit seinen empfindlichen Resonatoren ausführte.

Ich nenne die Amplitude, die nach dem Durchtreten der Schwingung durch die Interferenzröhre gerade keine Wirkung mehr auf den Cohärer auszuüben vermag, μ, die Amplituden zweier beliebiger einfallenden Schwingungen A_α und A_β; RS gebe die Richtung der Oscillatoraxe und $G_\alpha 0$ und $G_\beta 0$ die Neigung der gedrehten Interferenzröhre für die Grenze des Ansprechens bei den beiden Wellenzügen an. Für constantes μ besteht dann die Relation:

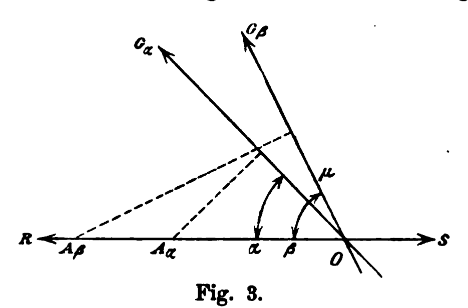


Fig. 3.

$$\frac{A_\alpha}{A_\beta} = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}.$$

In meinen Versuchen, für die μ constant blieb, betrug der Grenzwinkel für den Erreger II $\alpha = 62^0$ und bei demselben Abstand für den Erreger IV $\beta = 39^0$.

Die Intensitäten standen daher im Verhältnis:

$$\frac{A_\alpha^2}{A_\beta^2} = \frac{1{,}655^2}{1} = 2{,}74.$$

Besass der Erreger IV eine massive Zinkkugel von 4 cm Durchmesser, so war $\beta = 45^0$. Wurde die Schwingungsebene dieses Erregers um -15^0 gedreht, so betrug der Grenzwinkel für das Ansprechen $+30^0$; auch hieraus folgt $\beta = 45^0$.

Das Verhältnis der Intensitäten wäre in diesem Falle:

$$\frac{A_\alpha^2}{A_\beta^2} = \frac{0{,}707^2}{0{,}469^2} = 2{,}27.$$

1) A. Righi, l. c. p. 33.

Die Messungen gaben bis auf halbe Grade genaue Resultate. Nimmt man an, dass die vom Erreger ausgehende Schwingung streng geradlinig polarisirt ist, so ist durch die Zusammenstellung von drehbarem Erreger und drehbarer Interferenzröhre ein analoger Apparat für elektrische Wellen geschaffen, wie es der aus polarisirendem und analysirendem Nicol bestehende Polarisationsapparat für Lichtschwingungen ist. Man hat hier noch den Vorteil, sofort über homogen gefärbte Wellen zu verfügen.

II. T-Röhre.

§ 7. Apparate und Versuchsanordnung.

Eine Röhre aus Zinkblech wurde über einer seitlichen Oeffnung in der Mitte einer eben solchen Röhre angelötet, sodass das Ganze die Form eines T hatte. In erstere, die im Folgenden als Ansatzröhre bezeichnet sei, konnte eine genau anschliessende Zinkröhre, die mit einem Boden aus Zinkblech versehen war, eingeschoben und dadurch die für die Wellen in Betracht kommende Länge im Innern des Ansatzes beliebig verändert werden. Die Erfahrung ergab, dass an der Verzweigungsstelle C ein würfelförmiges Kästchen eingefügt werden musste, wie es bei meinen früheren Interferenzröhren der Fall war.

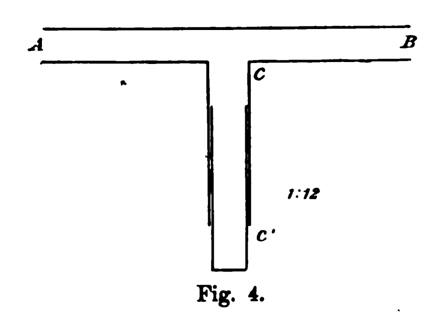


Fig. 4.

Vor der Oeffnung B stand der Erreger, und das Ende A war mittels eines Zwischenstückes mit dem kurzen Ansatzrohr eines kleinen Empfängerkastens verbunden. Die Intensität der Strahlung wurde durch die Ausschläge einer Galvanometernadel gemessen.

Zu den definitiven Messungen wurden zwei T-Röhren benutzt. Der Durchmesser der weiten Röhre betrug 6,1 cm die innere Seitenlänge des Würfelkastens 10 cm und die Länge der an diesen angesetzten Röhren $A = 23{,}5$ cm, $B = 23{,}5$ cm, $CC' = 10{,}3$ cm. Die Querdimensionen der

zweiten T-Röhre betrugen $^2/_3$ derjenigen der weiten, die Längen der Röhren blieben dieselben. Die Einschiebröhren waren derart gefertigt, dass man damit jeden Auszug von 0 bis etwa 20 cm erzielen konnte. Man schob dieselben mit dem Boden nach Innen so weit ein, bis die Wand des Würfels bei C eben war — der Auszug ist dann 0. Durch Ausziehen der Röhre konnte dann jeder Auszug bis 10 cm, durch Umkehren derselben und weiteres Ausziehen mit dem Boden nach Aussen bis 20 cm erreicht werden.

Als Empfängerkasten diente ein kleiner Kasten aus Zinkblech von 16 cm Länge und Breite und 15 cm Höhe mit gut schliessendem Deckel. In etwa 3 cm Abstand von der inneren Oeffnung im Kasten lag auf einem kleinen Holzständer der benutzte Cohärer. Gegen die benachbarte Wand lehnte eine Galvanometerspule von 18,6 Ω und 522 Windungen an. Cohärer und Spule wurden vom Strom eines kleinen Accummulators ohne Ballastwiderstand durchflossen. In der Verlängerung der Axe der Spule war in 18 cm Abstand von der äusseren Wand des Empfängerkastens ein empfindliches Magnetometer mit guter Kupferdämpfung und Spiegelablesung möglichst erschütterungsfrei aufgestellt. Die Ablenkungen der Nadel wurden an der Bewegung des Lichtstiftes einer Petroleumlampe, der vom Spiegel auf eine 87 cm entfernte Scala geworfen wurde, gemessen.

Als Empfänger erwies sich ein sogenannter Marconicohärer mit Silberelektroden und Silber-Nickel-Feilicht als vorteilhaft. Die Benutzung der früher angeführten Cohärer für diese Zwecke ergab weniger grosse und vor allem weniger gleichmässige Ausschläge.

Sieht man für den Augenblick von der beigezeichneten verzweigten Interferenzröhre ab, so giebt nachstehende Skizze (vgl. Fig. 5) die definitive Anordnung der Apparate an.

Ich fand die Differenzen der Ausschläge untereinander für verschiedene Lagen von C viel kleiner als bei Messungen mit der verzweigten Interferenzröhre. Ich schaltete nun der T-Röhre die früher benutzte Interferenzröhre vor und erhielt auf diese Weise bedeutend grössere Differenzen der Ausschläge. Ich musste daher annehmen, dass die T-Röhre zwar eine Sichtung der auftreffenden Wellen vornimmt, trotzdem

aber noch Wellen durchlässt, deren Länge von der gemessenen etwas verschieden wäre, sodass ein vollständiges Vernichten des einen Wellenzuges durch Interferenz unmöglich ist. Die

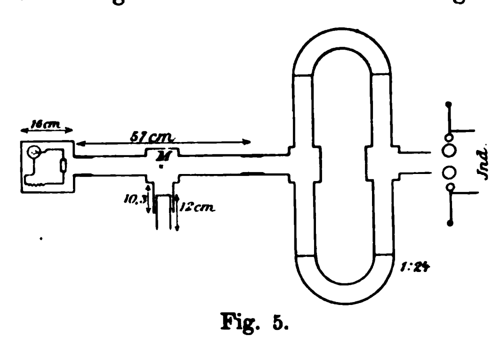


Fig. 5.

derart ergänzte Anordnung der Apparate ist durch Fig. 5 dargestellt. Inwieweit hierbei die Intensität der direct den Cohärer treffenden Wellen eine Rolle spielt, wird sich später zeigen.

§ 8. Messungen.

C giebt den Auszug der Einschiebröhre, α das Mittel aus je fünf hintereinander abgelesenen Ausschlägen an. Bei $C = 0$ berührte der Boden die benachbarte Würfelwand, bei $C = \infty$ fehlte das Einschiebstück ganz, der Ansatz CC' war also offen. a ist der Abstand der Erregermitte von der Rohröffnung.

Tabelle 8.

T-Röhre. Erreger II ohne vorgeschaltete Interferenzröhre.

C	∞	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
α	23,3	22,4	24,9	27,4*	25,7	21,6	*16,6	25,4	28,1*	26,2	21,4
α†)	—	26,6	26,1	26,2	22,2	21,6*	21,9	23,6	25,2	—	—

Mittel $\lambda/2 = 5{,}0$ cm.

†) Hierbei war ein Trichter von 14,3 cm vorderer und 6 cm hinterer Oeffnung bei 10 cm Länge vorgesetzt.

Die Maxima und Minima sind hier und in allen folgenden Tabellen mit * bezeichnet.

Die Wellenlänge wurde durch graphische Interpolation gefunden.

Es steht die Wellenlänge nach obigem Resultat zu den Dimensionen der Röhre in demselben Verhältnis wie bei der verzweigten Interferenzröhre.

Zur Erzielung einer homogenen Strahlung habe ich gleichweite Röhren bis zu 1,2 m Länge der T-Röhre vorgeschaltet; der Erfolg war im Gegensatz zu den von Drude[1]) ausgesprochenen Vermutungen kaum merklich. Die vorgeschaltete Interferenzröhre dagegen liess scharfe Interferenzen nachweisen und zwar auch dann, wenn deren einer Zweig durch vorgestellte Metallbleche abgesperrt war, sodass die Länge, die noch von den Wellen durchlaufen wurde, 1,2 m nicht übertraf. In Uebereinstimmung mit Drude's Beobachtung steht das ungünstige Ergebnis bei Anwendung eines Metalltrichters.

In den folgenden Messungen war die Interferenzröhre vorgeschaltet. Zur genauen Ermittelung der Wellenlänge wurde eine Reihe von Beobachtungen ausgeführt, von denen eine angegeben sei.

Tabelle 9.

$a = 5$ cm. Curve 1 (Fig. 9).

C	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
α	7,1	17,7	22,2	25,0*	22,3	22,4	17,7	11,1	4,7*	5,6	16,2
C	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	12,0	12,5	13,0	13,5
α	20,8	23,3	26,5*	25,3	22,8	19,9	13,5	25,7	23,7	21,1	17,3
C	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	16,5	17,0	18,0	19,0	19,5	20,0
α	11,7*	16,7	17,5	21,9	24,1	25,1	*25,7	23,9	16,1*	17,7	17,8

Mittel $\lambda/2 = 4,9$ cm.

Meine Resultate ergeben, dass die Wellenlänge annähernd mit der ohne vorgeschaltete Interferenzröhre gemessenen übereinstimmt. Auffallend war das Minimum für $C = 0$; es konnte

1) P. Drude, Wied. Ann. 65. p. 493. 1898.

dies weder von der Länge der vorgeschalteten Röhre noch vom Abstand a des Erregers abhängen, wie angestellte Versuche lehrten. Ebenso änderte sich die Erscheinung nicht, wenn der Cohärer im Innern des Empfängerkastens gegen die Hinterwand verschoben wurde; es konnte dabei nie eine Interferenz der an der Hinterwand reflectirten und der direct auf den Cohärer fallenden Wellen nachgewiesen werden. Ich nehme an, der in die T-Röhre einfallende Strahl teile sich im Centrum des Würfelkästchens, der grösseren Ausdehnung dieses Raumes folgend, in einen direct geradlinig weiterlaufenden, in einen nach links und einen nach rechts abbiegenden Wellenzug. Für $C = 0$ werden die beiden letzten Wellenzüge beiderseits auf eine Wand des Würfels fallen und dort bei Annahme normaler Incidenz durch Reflexion Anlass geben zur Bildung einer stehenden Welle, die an jeder der sich gegenüberstehenden Wände ein Schwingungsminimum besitzt. Der Abstand dieser beiden Wände entspricht sehr annähernd einer ganzen Wellenlänge der stehenden Wellenbewegung; es werden demnach für beide Wellenzüge auch Minima im Mittelpunkt des Würfels auftreten. Der direct zum Cohärer gehende Wellenzug erhält von den beiden anderen immer dann einen mehr oder weniger grossen Beitrag, wenn in M kein Minimum erscheint; in letzterem Fall gelangt ein Minimum der Wellenbewegung zum Cohärer. Der von der festen Wand des Würfels reflectirte Wellenzug wird nie einen Beitrag liefern; die Veränderung von C aber giebt abwechselnd Maxima [für $C = (2m + 1) . \lambda/4$] und Minima [für $C = 2m . \lambda/4$] in M.

In Uebereinstimmung mit dieser Erwägung steht die Thatsache, dass für $C = \infty$ annähernd derselbe Ausschlag auftritt, wie für $C = 0$.

Es folgt aber aus der obigen Annahme, dass die direct den Cohärer treffende Partialwelle von geringer Intensität sein muss, ein Resultat, das ich durch besondere Beobachtungen bestätigt fand:

An den beiden Enden A und C' der T-Röhre stellte ich Cohärer auf, deren Angaben die vom Erreger bei B gelieferte Strahlungsenergie maassen. Genaue Messungen wurden nicht angestellt; es zeigte sich aber unzweideutig, dass die nach dem der Erregeraxe parallelen Zweigstück gehende Welle viel

intensiver war als die sich in normaler Richtung hierzu fortpflanzende.[1])

T-Röhre in geneigter und verticaler Stellung.

Der Winkel der Richtung des Ansatzrohres CC' gegen die Horizontale sei mit σ bezeichnet. Die vorgeschaltete Interferenzröhre blieb horizontal.

Tabelle 10.

$a = 5$ cm. $\sphericalangle \sigma = 45^{\circ}$.

C	0	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5
α	13,6	16,8	23,1	*23,5	21,2	12,7	*9,6

C	5,0	6,0	6,5	7,0	8,0	9,0 cm
α	13,4	21,8	21,6	*24,0	18,8	15,8 cm

Mittel $\lambda/2 = 4,9$ cm.

Tabelle 11.

$a = 5$ cm. $\sphericalangle \sigma = 90^{\circ}$.

C	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,2	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
α	7,9	—	11,6	—	18,5*	—	18,4	13,8	—	10,6	*8,7
α	8,6	11,2	13,9	17,0	19,7*	—	18,1	16,6	14,3	13,3	11,1*

C	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
α	11,3	—	14,2	18,0*	16,7	—	13,5	11,8*	12,2	—	—
α	12,3	13,8	15,7	17,3	19,4*	18,6	15,8	12,6	11,5*	11,9	12,2

Mittel $\begin{cases} \lambda/2 = 4,5 \text{ cm für die erste Reihe,} \\ \lambda/2 = 5,0 \text{ cm für die letzte Reihe.} \end{cases}$

Die Differenzen zwischen den Ablenkungen haben bei senkrecht gestellter T-Röhre abgenommen; die Beobachtung

1) Genaue Messungen über den Einfluss von Rohrverzweigungen scheinen mir Interesse zu bieten.

der Wellenlängen ist aber noch ausreichend gut möglich. Die hintereinander abgelesenen Ausschläge für dasselbe C weichen dabei weniger voneinander ab als bei horizontaler Röhre. Aus den Messungen folgt, dass die T-Röhre nicht als Polarisator benutzt werden kann; ob dies eine Folge der geringeren Rohrlängen ist, wurde nicht untersucht.

Für die Frage nach der Fortpflanzung der elektromagnetischen Wellen im Innern von Metallröhren musste auch die Untersuchung der Reflexion am Rande der Röhre von Bedeutung sein. Ich entfernte das Einschiebrohr und liess die Wellen sich frei in den offenen Ansatz ausbreiten. Eine Verlängerung desselben müsste dann für den Fall kräftiger Reflexion am Rande eine Möglichkeit zur Bestimmung der Wellenlänge bieten.

Der Versuch mit der horizontalen T-Röhre lässt den Schluss zu, dass die allerdings vorhandene Reflexion so gering ist im Verhältnis zu der an Metallwänden stattfindenden, dass sie für unsere Untersuchungen mit offenem Ansatzrohr vernachlässigt werden kann.

Es trat fast die ganze Energie des Wellenzuges in den freien Luftraum. Dies führte zu dem Gedanken, die ausgetretene Welle, die anders für die Beobachtung verloren wäre, durch Reflexion an einer normal gegen CC' aufgestellten Metallwand wieder in das Rohr zurückzuwerfen, um die sich dadurch bildende stehende Wellenbewegung zu untersuchen. Es musste sich so die Möglichkeit ergeben, die von Hertz mit dem Resonator gemessene stehende Welle mit dem Cohärer untersuchen zu können, was Righi durch Verschieben des Cohärers an Stelle seines Resonators nicht gelang.

Zur Messung wurde ein Schirm aus Zinkblech von 30×30 cm auf einem auf einer Schiene leicht gleitenden Gestell möglichst genau normal gegen die Ansatzröhre aufgestellt und auf messbare Abstände verschiedener Grösse gebracht. χ sei der Abstand des Zinkschirmes vom Rand des Rohres C', α sei das Mittel aus je fünf entsprechenden Ausschlägen. Die Beziehung von χ zu dem früheren C ist durch $\chi = C - 10{,}3$ gegeben.

Tabelle 12.

Interferenz directer und ausserhalb der T-Röhre reflectirter Wellen.

$a = 5$ cm. † Curve 2 und 3 (Fig. 9).

χ	0	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
α†	17,4	—	—	22,3*	—	20,6	17,4	7,4*	9,3	11,5
α†	21,8	—	—	23,8*	23,1	21,6	—	13,9*	14,5	18,1
α	16,9	21,1	—	*22,5	—	18,9	—	10,5*	—	14,2
α	18,9	21,2	*22,9	21,1	—	18,1	13,9	11,2*	13,7	17,1
α	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

χ	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	10,0
α†	*17,3	—	11,0	—	*6,1	—	13,5	—	*15,7	11,9
α†	21,6*	—	19,5	—	14,9*	—	18,3	—	*19,3	14,8
α	18,0*	17,2	16,5	—	13,8*	15,0	18,9	—	*19,3	14,4
α	*20,1	17,4	15,6	13,5*	13,8	14,5	18,3*	17,6	16,7	10,6
α	22,9	22,2	19,3	14,8*	18,5	—	22,9*	22,7	22,1	18,5

χ	10,5	11,0	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5 cm
α	—	—	—	—	—	—	—	— cm
α	—	—	—	—	—	—	—	— „
α	15,2	15,9	18,1	—	—	—	—	— „
α	—	—	—	—	—	—	—	— „
α	*17,6	20,7	22,3	*22,9	20,2	18,2	*17,8	20,0 „

Mittel $\begin{cases} \lambda/2 = 3{,}90 \text{ cm} \\ \lambda/2 = 3{,}85 \text{ „} \\ \lambda/2 = 3{,}90 \text{ „} \\ \lambda/2 = 3{,}62 \text{ „} \\ \lambda/2 = 3{,}72 \text{ „} \end{cases}$

Aus den Beobachtungen folgt das merkwürdige Resultat, dass die ausserhalb der T-Röhre gemessene Wellenlänge kleiner ist als die durch Verschieben der Einschiebröhre im Innern des Rohres gefundene.

Ich stellte hierüber noch einige weitere Versuche an: Eine 12 cm lange, 6 cm weite Röhre, die beiderseits offen war, wurde in den Ansatz CC' eingeschoben und dieser dadurch continuirlich verlängert. Für derart erzielte Rohrlängen L maass ich wieder die Wellenlänge durch Verschieben der Zinkplatte vor dem Ansatz.

Die Wellenlänge ausserhalb der T-Röhre blieb für beliebig geänderte Länge des Ansatzrohres annähernd dieselbe und immer kleiner als die sich im Innern der Röhre ausbildende. Während für $L = 10,3$ und $L = 15,0$ cm die Maxima und Minima annähernd sich decken oder um eine halbe Wellenlänge gegeneinander verschoben sind, tritt für $L = 10,3$ und $L = 14,0$ cm noch keine Deckung ein [Curven 4, 5, 6 (vgl. Fig. 9)]. χ bedeutet in jedem Fall den Abstand des Schirmes von der Rohröffnung. Es ist also die Verlängerung von CC' um 5 cm mit dem Auftreten einer halben Wellenlänge der stehenden Welle verknüpft. Die Strahlung wird im Rohrinnern demnach von den betreffenden Dimensionen der Röhre modificirt, sodass überall da die Welle ihre Länge ändert, wo diese Beeinflussung von Seiten der Röhren fehlt.

III. Doppel-T-Röhre.

Auf p. 38 war gezeigt, dass der von der festen Wand des Würfels der T-Röhre reflectirte Wellenzug zur Totalintensität im Cohärer nie einen Beitrag lieferte. Um auch diese Welle verwerten zu können, wurde die Wand durchbrochen und eine genau der schon vorhandenen gleiche Ansatzröhre angebracht. Der Apparat wurde dadurch völlig symmetrisch und nahm die Form zweier aneinander gefügter T an.

§ 9. Messungen.

Die Dimensionen der benutzten Röhre waren: $AB = 57$ cm, Ansätze $CC' = 12$ cm, Länge der Einschiebröhren 12 cm, Durchmesser 6 cm, Kantenlänge des Würfelkästchens 10 cm. Die Messungen wurden derart angestellt, dass immer beiderseits derselbe, im Lauf des Versuches variable, Auszug C hergestellt wurde.

Wellenlänge im Rohrinnern.

Als Mittel aus den Messungen mit oder ohne vorgeschaltete Interferenzröhre ergab sich wieder **5 cm für** $\lambda/2$.

Die Ausschläge zwischen Maxima und Minima zeigen keine grösseren Differenzen als mit der Einfach-T-Röhre, sie haben sich aber durchgehend vergrössert. Wenn man den

ersten Umstand nicht einer geringeren Empfindlichkeit des Empfangsapparates zuschreiben will, so könnte man wohl annehmen, dass der früher von der festen Wand des Kästchens reflectirte Wellenzug weniger intensiv war als der in den Ansatz CC' eindringende, sodass sich durch Herbeiführung der Symmetrie diese grössere Intensität gleichmässig auf beide Ansätze verteilte. Obwohl die Maximal- und Minimalstellen nicht schärfer ausgeprägt waren als früher, so wurde doch in den späteren Bestimmungen der Dielektricitätsconstanten in manchen Fällen die Doppel-T-Röhre bevorzugt, da sie dort gleichmässigere Resultate gab.

Wellenlänge ausserhalb der Röhre.

Durch Aufstellen eines Zinkschirmes von 30×30 cm Fläche und 0,085 cm Dicke zu beiden Seiten der Doppel-T-Röhre und durch gleichmässiges Verschieben desselben konnte auch hier die Wellenlänge im freien Luftraum gemessen werden. Der Abstand χ der Platten von den beiden Rohröffnungen ist mit C durch die Beziehung $\chi = C - 12$ cm verbunden. Es ergab sich als Mittel der Wellenlängen ausserhalb der Röhre etwa 7,2 cm.

§ 10. Enge Doppel-T-Röhre.

Zur Untersuchung des Einflusses, den der Rohrdurchmesser auf die Schwingung haben könnte, wurde eine Doppel-T-Röhre benutzt, deren Querdimensionen $^2/_3$ derjenigen der weiten Röhre betrugen.

Bei vorgeschalteter Interferenzröhre von 6 cm Durchmesser wurde nie ein Ausschlag erzielt. Auch ohne Interferenzröhre waren die Ausschläge viel weniger gut übereinstimmend als früher. Der Erreger II, dessen Grundschwingung im Verhältnis zum Rohrdurchmesser eine grosse Wellenlänge besitzen musste, konnte aber nicht mit Vorteil durch kleinere Oscillatorkugeln ersetzt werden, da dann die Energie der Strahlung im Verhältnis zur Grösse der Absorption in den Röhren zu klein war.

Es war aber doch aus den angestellten Versuchen zu ersehen, dass die Wellenlänge kleiner wurde und zwar etwa 6 cm betrug.

Wir gelangen zu dem Resultat:

Die mit der Quincke'schen T-*Röhre gemessene Wellenlänge steht zu den Dimensionen derselben im gleichen constanten Verhältnis wie bei den Messungen mit der Interferenzröhre mit zwei Zweigen.*

IV. Dielektricitätsconstanten.

Ueber die Bestimmung von *D* mittels Drahtwellen liegen umfassende Untersuchungen vor. Weniger zahlreich sind die Messungen mit frei sich in der Luft ausbreitenden Schwingungen, und nur V. v. Lang hat Versuche mit Wellen in Metallröhren gemacht. Den zu untersuchenden Isolator brachte er in möglichst genau den Dimensionen der Interferenzröhre angepasster Form in den einen Schenkel derselben und maass die Länge einer Luftsäule, die in Betreff der Schwingung der Länge des Isolators entsprach. Diese Methode, die von mir auf die Untersuchung mit der T-Röhre ausgedehnt worden ist, hat vor allem den Nachteil, dass die Isolatoren jeweils genau in die Form der Röhren gebracht werden müssen.

Das Princip, das der Beobachtung mit T-Röhren zu Grunde liegt, ist folgendes:

Durch Interferenz der am Boden der Einschiebröhre oder am ausserhalb des Ansatzes aufgestellten Metallschirm reflectirten und der einfallenden Welle bildet sich eine stehende Wellenbewegung aus, die in Abständen von $\lambda/4$ Knoten und Bäuche besitzt. Die Lage derselben lässt sich durch Verschieben der reflectirenden Wand mit dem Cohärer beobachten. Wird in den Bereich der stehenden Welle zwischen Metallspiegel und Cohärer ein Isolator gebracht, so erleidet die reflectirte Welle gegenüber der einfallenden eine von Dicke und Beschaffenheit des Isolators abhängige Verzögerung, und die Maxima und Minima werden um einen zu messenden Betrag verschoben.

Aehnliche Untersuchungen wurden von Bose, Sarazin und De la Rive angestellt. Trouton[1]) benutzte dasselbe Princip, indem er die Verschiebung der Maxima und Minima der stehenden Welle maass, die sich durch normale Incidenz

1) F. T. Trouton, Nature **40**. p. 398. 1889.

einer Strahlung auf eine grosse Metallwand nach Einschalten einer Isolatorplatte bildete. Mack[1]) benutzte senkrechte Incidenz der Wellen zum Nachweis der Doppelbrechung in Holzplatten. Eine ähnliche Methode hat Righi[2]) angegeben und später Wiedeburg[3]) unter Berücksichtigung der mehrfachen Reflexionen in den Isolatoren wiederholt. Alle diese Bestimmungen wurden im freien Luftraum mit nicht homogenen Schwingungen ausgeführt.

Wie aus meinen angestellten Versuchen mit der T-Röhre hervorging, führte die nach dieser Methode ausgeführte Bestimmung der Dielektricitätsconstanten zu wenig befriedigenden Werten, da Nebenerscheinungen aufzutreten scheinen, die auf Resonanzwirkung im Isolator zurückzuführen wären. Ausserdem war oft schon ohne eingeführte Isolatoren ein Maximum oder Minimum etwas gegen das andere verschoben, sodass die Messung der nur vom Dielektricum bewirkten Verschiebung schwer ausführbar war.

Für Flüssigkeiten benutzte ich deshalb eine etwas andere Anordnung.

§ 11. Versuchsanordnung I.

Dieselbe gestattet die directe Messung der Wellenlänge und ist nur für flüssige Isolatoren mit Vorteil anzuwenden. Ich verwandte die Einfach- und Doppel-T-Röhre mit vorgeschalteter Interferenzröhre. Die Ansätze der T-Röhren standen horizontal und hatten kein Einschiebstück. Bei der Einfach-T-Röhre wurde ein, bei der Doppel-T-Röhre zwei Tröge aus 0,32 cm dicken 10 × 10 cm Glasplatten vor die Oeffnung der Ansätze mit einer Wand normal gegen letztere aufgestellt. In jeden Trog wurde parallel zur Vorderwand eine 9,7 × 13 cm Messingplatte gebracht und mit einigen Tropfen Colophoniumkitt derart auf einer Planglasscheibe über dem Trog befestigt, dass sie genau parallel zur Wand verschoben werden konnte, also in jedem Fall die auftreffende Welle normal reflectirte. Eine ebenfalls angeklebte Glasscala gestattete die Verschiebung der Platte auf $^1/_{10}$ mm genau zu

1) K. Mack, Wied. Ann. 56. p. 717. 1895.
2) A. Righi, l. c. p. 88.
3) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 59. p. 497. 1896.

messen. Diese Tröge wurden mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und dafür Sorge getragen, dass die Vorderwand möglichst in ein Minimum der Wellenbewegung zu liegen kam, um anderenfalls auftretende störende Reflexionserscheinungen möglichst zu vermeiden.

Ehe zu definitiven Messungen geschritten wurde, überzeugte ich mich davon, dass die Wellenlänge ausserhalb der Röhre durch die kleinere reflectirende Metallplatte nicht wesentlich verändert wurde. Es wurde den Berechnungen der Dielektricitätsconstanten bei Bestimmungen mit der Einfach-T-Röhre für Luft $\lambda = 7{,}49$ cm und mit der Doppel-T-Röhre $\lambda = 7{,}20$ cm zu Grunde gelegt. Ein eventueller störender Einfluss der kleinen Messingplatte, der schon für Luft kaum merklich war, musste für die Wellenlängen in den benutzten Isolatoren noch geringer sein.

Steinöl.

Es wurde gewöhnliches Petroleum des Handels verwendet; χ sei wieder der Abstand der Messingplatte von der Rohröffnung.

Tabelle 13.

Einfach-T-Röhre. † Curve 7 (Fig. 9).

χ	0,32	0,82	1,12	1,32	1,52	1,82	2,12	2,32	2,52	2,82
α†	23,5	*25,2	21,3	19,7	*18,9	20,6	22,7	22,9	23,3	24,6*
α	26,4*	25,9	22,5	21,1	19,6*	20,7	22,6	22,7	23,8	—

χ	3,12	3,32	3,52	3,82	4,12	4,32	4,52	4,82	5,12	5,32
α†	23,9	23,0	21,5	19,8	19,5	*18,7	20,9	21,0	22,1	22,5
α	*24,0	23,0	22,6	20,7	20,0	*19,1	20,6	22,1	21,9	23,3

χ	5,52	5,82	6,12	6,32	6,52	6,82	7,12	7,32 cm
α†	23,7*	22,9	21,5	18,3*	18,5	20,0	20,0	20,7 cm
α	*24,0	22,6	21,3	19,8	*19,1	19,9	20,7	22,4 cm

$\lambda_1/2 = 2{,}437$ und $\lambda_1/2 = 2{,}507$ cm.

Mittel $\lambda_1/2 = 2{,}472$ cm. $n = 1{,}514$.

Mit der Doppel-T-Röhre fand ich $n = 1{,}348$.

Aus allen erhaltenen Werten würde sich $n = \mathbf{1{,}431}$ und $D = 2{,}047$ ergeben.

Dasselbe Steinöl wurde von Hrn. Dr. Weber im hiesigen Laboratorium nach der Nernst'schen Methode untersucht; ich verdanke ihm die Angabe seines Resultates: $D = 2{,}09$.

Schwefelkohlenstoff.

Tabelle 14.

Einfach-T-Röhre. †Curve 8 (Fig. 9).

χ	0,32	0,52	0,82	1,12	1,32	1,52	1,82	2,12	2,32
α	24,9	*25,3	24,1	20,6	18,9*	20,2	20,8	20,9	21,6
α†	23,9	25,3*	24,3	21,9	20,6	*19,3	20,7	21,4	22,1
χ	2,52	2,82	3,12	3,32	3,52	3,82	4,12	4,32	4,52
α	23,0*	22,9	21,7	19,8	18,8	*17,4	20,3	21,6	21,9
α†	22,7	*23,2	21,8	18,8	18,4*	18,7	19,6	20,5	21,2
χ	4,82	5,12	5,32	5,52	5,82	6,32	6,52	6,82 cm	
α	22,7*	21,9	21,3	20,6	20,1	*20,0	21,6	22,5 cm	
α†	21,9	22,3*	21,9	19,3*	19,6	20,3	—	— cm	

$\lambda_1/2 = 2{,}275$ cm $\quad$ $\lambda_1/2 = 2{,}22$ cm

$n = 1{,}646$ $\quad$ $n = 1{,}687$

Daraus folgt für $D = 2{,}775$.

Terpentinöl.

Dasselbe ergab als Mittel aus vier Beobachtungsreihen eine Wellenlänge $\lambda_1/2 = 2{,}074$ cm, d. h. $n = 1{,}805$ und $D = 3{,}258$.

Hr. Dr. Weber fand für dasselbe Terpentinöl mit der Methode von Nernst $D = 3{,}54$.

Rapsöl.

Besonders bei Benutzung der Einfach-T-Röhre trat hier die auffallende Erscheinung ein, dass die Ausschläge des Galvanometers sehr gross waren, wenn der Metallspiegel in der unmittelbaren Nähe der Trogwand stand, dann aber bei Dicken von etwa 1 cm der zwischenliegenden Flüssigkeitsschicht rasch abnahmen und sich in niedereren Grenzen hielten. Auch mit der Doppel-T-Röhre sind Verschiebungen der Maxima gegen die Wand hin in deren Nähe wahrgenommen

worden, während der weitere Strahlenverlauf ein regelmässiger war. Rapsöl zeigte auch bei Quincke anomale Erscheinungen.

Tabelle 15.

Einfach-T-Röhre. Curve 10 (Fig. 9).

χ	0,32	0,52	0,72	0,92	1,12	1,32	1,52	1,72	1,92	2,12
α	25,2	26,4	*27,1	23,6	19,0	17,4	16,8*	16,9	17,3	19,1

χ	2,32	2,52	2,72	2,92	3,12	3,32	3,52	3,82	4,12	4,32 cm
α	19,4	20,8	21,1*	21,3	20,9	20,4	18,0	17,0	*16,5	18,1 cm

$\lambda_1/2 = 2{,}215$ cm $\qquad n = 1{,}69$

Mit der Doppel-T-Röhre fand ich:

$\lambda_1/2 = 2{,}282 \qquad n = 1{,}578$

$\lambda_1/2 = 2{,}382 \qquad n = 1{,}512$

Als Mittel aus den drei Beobachtungsreihen folgt:

$$n = 1{,}593 \quad \text{und} \quad n^2 = D = 2{,}537.$$

Wasser.

Zur Verhütung des Auftretens von Luftblasen an den Glaswänden und dem reflectirenden Messingblech musste das Wasser vor dem Gebrauch ausgekocht werden. Für den ersten Versuch war dasselbe der Heidelberger Wasserleitung entnommen, das in den anderen Versuchen benutzte Wasser war destillirt.

Tabelle 16.

Einfach-T-Röhre. $t = 18{,}2^{\circ}$.

χ	0,32	0,42	0,52	0,62	0,72	0,82	0,92	1,02	1,12
α	27,9	25,6	26,9	*28,1	26,7	25,8	26,9	*27,5	26,6
α	29,2	25,3	26,5	27,3*	26,9	26,1	25,6	26,5	27,1*

χ	1,22	1,32	1,42	1,52	1,62	1,72	1,82 cm
α	25,4	26,7	27,2	*27,3	26,9	27,0	27,2 cm
α	26,5	27,0	*27,1	25,4	25,9	27,4	— cm

$\lambda_1/2 = 0{,}412$ cm $\qquad n = 9{,}089$

$\lambda_1/2 = 0{,}390$ cm $\qquad n = 9{,}602$

Zwei weitere Messungen mit der Doppel-T-Röhre ergaben:

$\lambda_1/2 = 0{,}402$ cm $\qquad n = 8{,}938$

$\lambda_1/2 = 0{,}403$ cm $\qquad n = 8{,}955$

Aus den vier Messungen ist als Mittelwert:

$$n = 9{,}145 \quad \text{und} \quad D = 83{,}63.$$

Die genaue Messung dieser kleinen Wellenlängen ist sehr schwierig, da eine kleine Verschiebung eines Maximums oder Minimums leicht beträchtliche Abweichungen in den Brechungsexponenten herbeiführt.

In allen Versuchen dieser Anordnung stimmten die α für jeweils constantes χ weit besser überein als früher für Luft.

§ 12. Versuchsanordnung II.

Nach dieser Anordnung werden die Verschiebungen der Maxima und Minima gemessen, die durch Einführen eines Isolators in den Bereich der stehenden Welle herbeigeführt werden. Die Methode ist besonders auf feste Isolatoren anwendbar, lässt sich aber auch auf die Constantenbestimmung von Flüssigkeiten ausdehnen, falls man letztere in Trögen von kleinem Brechungsindex einführt, sodass complicirte Reflexionen mit grosser Annäherung vernachlässigt werden können.

Nennt man die Verschiebung δ, so kann der Brechungsexponent der Substanz für die betreffende Wellenlänge in erster Annäherung aus der einfachen Beziehung

$$n = \frac{\delta}{s} + 1$$

gefunden werden, falls s die Dicke der Isolatorplatte bedeutet. Die Benutzung dieser Formel führte mich zu Resultaten, die von denen anderer Beobachter wesentlich verschieden waren. Ausserdem fand ich, dass die Verschiebung δ nicht der Dicke der Platte einfach proportional war. Deshalb suchte ich zur Berechnung von n eine Formel aufzustellen, die die vielfachen Reflexionen der Welle an der Grenze Luft-Isolator und Isolator-Luft, bez. Metall, möglichst berücksichtigte.

Der Erreger befinde sich in 0; es werde der Schwingungszustand im Mittelpunkt M des Würfelraumes betrachtet, der von 0 den beliebigen Abstand z habe. Der Berechnung liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass sich 1. die Amplitude der Wellenbewegung bei der Reflexion am Metall umkehrt, dass also die Leitfähigkeit des Metalles so gross ist, dass auf

seiner Oberfläche die elektrische Kraft Null ist; 2. die Phase bei der Reflexion am Metall in ganz derselben Weise ändert, ob die Welle an der Grenze Metall-Luft oder Metall-Isolator reflectirt wird.

Ich bezeichne den Abstand des betrachteten Punktes M von 0 mit z, den Abstand desselben von der Isolatorplatte mit x, die Dicke der Isolatorplatte mit ε, die Amplitude der einfallenden Welle mit 1; den Bruchteil der Amplitude der in A reflectirten Welle mit r, der in die Platte eindringenden Welle mit d, der an der Grenze Isolator-Luft reflectirten Welle mit ϱ, der am Metall reflectirten Welle mit σ.

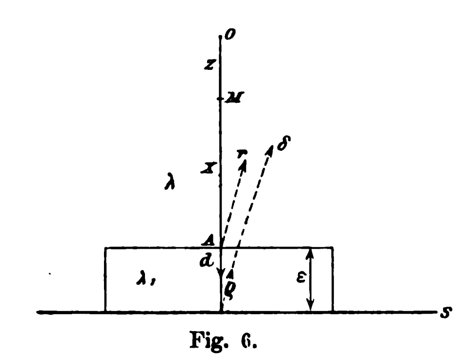


Fig. 6.

Ferner sei:

$$2\pi\left\{\frac{t}{T} - \frac{z+x}{\lambda}\right\} = \Theta,$$

$$2\pi\frac{x}{\lambda} = \psi,$$

$$2\pi\frac{2\varepsilon}{\lambda_1} = \eta.$$

Dann ist: *einfallende Welle:*

$$U = \sin(\Theta + \psi),$$

reflectirte Welle:

$$V = r\sin.(\Theta - \psi) + d.\sigma.\delta\sin(\Theta - \psi - \eta)$$
$$+ d\sigma_2.\varrho.\delta.\sin(\Theta - \psi - 2\eta) + \ldots$$
$$= \left[r + d.\sigma.\delta\frac{\cos\eta - \sigma.\varrho}{1 - 2\sigma.\varrho\cos\eta + (\sigma\varrho)^2}\right]\cdot\sin(\Theta - \psi)$$
$$- \left[d.\sigma.\delta\frac{\sin\eta}{1 - 2\sigma\varrho.\cos\eta + (\sigma\varrho)^2}\right]\cdot\cos(\Theta - \psi).$$

Aus der Zusammensetzung beider Wellenzüge folgt, wenn die Ausdrücke in den eckigen Klammern mit B_1 bez. B_2 bezeichnet werden, für die gebildete stehende Welle:

$$J = 2 + 2B_1(1 - 2\sin^2\psi) - 4B_2\sin\psi.\cos\psi.$$

B_1 und B_2 hängen nur von der Dicke und dem Brechungsexponenten der benutzten Isolatorplatten ab. Im Verlauf einer

Beobachtungsreihe bleiben diese Grössen constant, und nur der Abstand des Punktes M von der Platte, d. h. x, ist variabel; die Intensität in M ändert sich dann nur, insofern sie von ψ abhängt. Für ein Maximum oder Minimum in M muss daher

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{B_1 \pm 1}{B_2}$$

sein.

Die Lage x, die einer Maximal- oder Minimalstellung entspricht, ergiebt sich zu:

$$x = \frac{\lambda}{2\pi} \operatorname{arctg}\left\{\frac{B_1 \pm 1}{B_2}\right\} + \frac{m}{2}\lambda,$$

wenn m jede beliebige positive oder negative ganze Zahl ist. Darin ist zu setzen:

$$r = -\frac{n-1}{n+1}, \qquad d.\delta = 1 - r^2,$$

$$\varrho = -r, \qquad \sigma = -1.$$

$$B_1 = \frac{2r - (1 + r^2)\cos 2\pi \frac{2s}{\lambda_1}}{1 - 2r\cos 2\pi \frac{2s}{\lambda_1} + r^2},$$

$$B_2 = -(1 - r^2)\frac{\sin 2\pi \frac{2s}{\lambda_1}}{1 - 2r\cos 2\pi \frac{2s}{\lambda_1} + r^2}.$$

Wird in die Gleichung das der Beobachtung entnommene λ eingeführt, so eignet sie sich unmittelbar zur Berechnung der Stellen maximaler oder minimaler Intensität für die Wellen im Innern der Röhre. Die Uebereinstimmung mit den Messungen ergiebt sich, wenn wir $x = C + 5{,}0 - s$ setzen, wo C wieder die Länge des Auszuges der Röhre bedeutet.

Um die Gleichung auf die Messungen ausserhalb der T-Röhre anwenden zu können, setze ich die Wellenlänge im freien Luftraum λ', die Wellenlänge im Isolator λ_1', die Länge des Ansatzrohres L. Die Werte von B_1 und B_2 behalten dieselbe Form bei; nur steht λ_1' an Stelle des früheren λ_1. Ist wieder χ der Abstand des Metallschirmes von der Rohröffnung.

so resultirt zur Berechnung der Maximal- und Minimallagen die Gleichung:

$$\chi = \frac{\lambda'}{2\pi} \operatorname{arctg} \left\{ \frac{B_1' \pm 1}{B_2'} \right\} + \frac{m}{2} \lambda' - L \frac{\lambda'}{\lambda} + \varepsilon - 5 \frac{\lambda'}{\lambda}.$$

Die Uebereinstimmung der dieser Gleichung entnommenen Werte von χ mit den Resultaten der Beobachtung ist erst nach Hinzufügen eines Summanden zu χ erreicht. Derselbe ergab sich für die Einfach-T-Röhre zu 0,58, für die Doppel-T-Röhre zu 0,40 cm. Ob diese Abweichungen auf ungenaue Messungen der Wellenlänge oder auf den Einfluss des Rohrrandes beim Uebergang der Welle von der T-Röhre in den freien Luftraum zurückzuführen sind, konnte noch nicht entschieden werden.

In die obigen Gleichungen wurde eingesetzt:

für die Einfach-T-Röhre:	λ	= 10,05 cm
	λ'	= 7,49 „
	L	= 10,30 „
für die Doppel-T-Röhre:	λ	= 10,05 „
	λ'	= 7,20 „
	L	= 12,00 „

Während die abgeleiteten Gleichungen die Lagen von χ aus gegebenem n zu berechnen gestatten, fordert die Anwendung derselben umgekehrt die Berechnung des n aus gegebenem χ. Es würde dies immer dann complicirte Rechnungen erfordern, wenn man nicht viele Beobachtungen mit demselben Isolator bei verschiedenen Plattendicken gemacht hätte. Ich habe deshalb den Brechungsexponenten nur annäherungsweise bestimmt.

Es möge dem eine Discussion der Formel vorausgehen:

Zur Ermittelung der Abhängigkeit der χ vom Brechungsexponenten n der Isolatorplatten constanter Dicke berechnete ich durch Einsetzen bekannter n das einem Maximum entsprechende χ. Das Resultat ist durch die Fig. 7 versinnbildlicht.

Dieselben Erscheinungen wiederholen sich für alle χ, die um $\lambda/2 = 3{,}745$ cm voneinander abstehen.

Die Zunahme der Verschiebung der Maxima ist zwischen $n = 1{,}3$ und $n = 1{,}6$ annähernd linear, während sie von $n = 2$ an beträchtlich davon abweicht.

In ähnlicher Weise berechnete ich die Abhängigkeit der χ von verschiedenen Plattendicken ε.

Die drei Curven der nachstehenden Fig. 8 geben dieselbe für die Brechungsexponenten $n = 1{,}5$, $n = 2{,}0$, $n = 2{,}5$ an; die drei geraden Linien stellen die Abhängigkeit beider Grössen dar, wie sie durch

$$\chi_\delta = \frac{\delta}{\varepsilon} + 1$$

gegeben ist. Es zeigt sich, dass sich die Werte von χ abwechselnd jenen von χ_δ mit zunehmendem ε nähern und entfernen, sodass die ohne Berücksichtigung vielfacher Reflexionen erhaltenen Brechungsexponenten das eine Mal zu klein, das

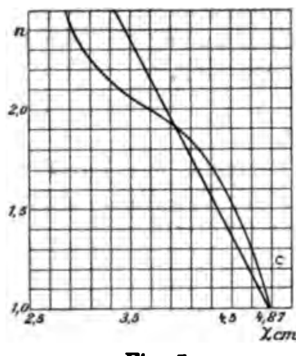


Fig. 7.

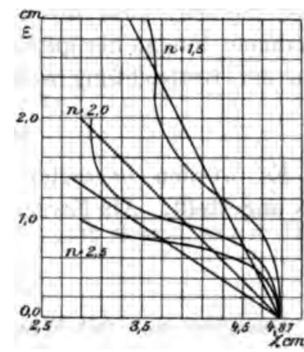


Fig. 8.

andere Mal zu gross wären. Mit zunehmendem n neigt sich die Gerade mehr und mehr gegen die Abscisse.

Mit Hülfe der Curven (Fig. 8), denen sich mit guter Annäherung gleichgestaltete für benachbarte n durch reine Analogie angliedern lassen, wurden die Brechungsexponenten der untersuchten Isolatoren annäherungsweise bestimmt. In dem der Dicke ε entsprechenden Ordinatenpunkt wurde eine Parallele zur Abscissenaxe gezogen, in dem der beobachteten Lage von χ entsprechenden Abscissenpunkt eine Parallele zur Ordinatenaxe; der Schnittpunkt beider musste auf einer der unendlich vielen von χ ausgehenden Curven liegen; die Lage dieser Curve gab dann unmittelbar den Brechungsexponenten an. Da in unserem Fall nur kleine Plattendicken benutzt wurden, so gab

diese Interpolation mit Hülfe der drei gezeichneten Curven eine gute Annäherung an den wahren Wert.

Hätte man für sehr verschiedene Dicken die Abhängigkeit der χ vom Brechungsexponenten in Form von Curven wie in Fig. 7 gefunden, so wäre die Auffindung von n sehr einfach; der Brechungsexponent wäre direct gegeben durch die Ordinate des Schnittpunktes einer im beobachteten Puukt χ errichteten Normalen mit der gegebenen Curve.

Ich hatte auch Beobachtungen mit der Doppel-T-Röhre gemacht und mir zu diesem Zweck den vorigen analoge Curven berechnet.

Wiedeburg[1]) hat für seine abweichende Anordnung für Reflexionsbeobachtungen ähnliche Resultate erhalten und direct zeigen können, dass die der Berechnung zu Grunde gelegten Annahmen infolge der guten Uebereinstimmung mit den Resultaten der Beobachtung wohl zutreffend sind.

Messungen.

Es wurden in erster Reihe Versuche mit Paraffin und Glas angestellt. Als Erreger diente der Paraffinöloscillator II.

Paraffin.

Dasselbe war mit Wachs auf die Zinkplatten geklebt und in Platten von etwa 100—150 cm² benutzt.

Tabelle 17.

Einfach-T-Röhre. Curve 11 (Fig. 9). $s = 1,75$ cm.

χ	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
α	17,4	18,0	21,2	21,8	*22,4	20,1	19,6	17,5*	19,0

χ	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0 cm
α	19,8	21,6	*21,9	20,9	19,4	18,4	17,9*	18,2 cm

Maxima: 3,9, 7,45 cm.
Minima: 5,6, 9,65 cm.

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 59. p. 497. 1896.

Durch Addition oder Subtraction von $\lambda'/2$ und $\lambda'/4$ wurden die Maximal- und Minimalstellungen, soweit sie zur Berechnung brauchbar waren, hier und in allen folgenden Beobachtungen auf die Grösse von χ reducirt, die im Bereich der berechneten Curven lag; die Minimallagen wurden durch Addition von $\pm \lambda'/4$ in Maximalwerte verwandelt. Die Lage 7,45 cm z. B. musste ebenso wie $7{,}45 - \lambda'/2 = 3{,}7$ cm zur Berechnung geeignet sein. Ich nenne die durch diese Operation erhaltenen Werte von χ „reducirtes χ".

Für obige Bestimmung ist reducirtes χ: 3,9, 3,7, 3,73, 4,03 cm. Brechungsexponent $n = 1{,}455$.

Die Abweichungen der Werte des reducirten χ voneinander erklären sich daraus, dass die Maxima und Minima mitunter etwas gegeneinander verschoben sind.

Ohne Berücksichtigung vielfacher Reflexionen wäre $n = 1{,}519$.

Die Doppel-T-Röhre gab $n = 1{,}462$.

Glas.

Dasselbe war reines Spiegelglas, das wegen seiner Dicke eine grünliche Farbe zeigte.

Tabelle 18.

Einfach-T-Röhre. Curve 12 (Fig. 9). $s = 3$ cm.

χ	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
α	22,5	23,3	*24,1	23,1	21,7	17,9	17,3	*16,8	18,8
χ	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5 cm
α	21,1	*21,5	19,9	19,1	16,5	*16,1	18,6	20,1	*21,1 cm

Reducirtes χ: 0,4 im Mittel.
Mittel von $n = 2{,}55$.

Danach brachte ich einen dünnen Glastrog aus Spiegelglasplatten auf das Zinkblech. Die Gesamtdicke des Troges betrug 0,59 cm, die Dicke der Glaswände 0,25 cm.

Tabelle 19.

Einfach-T-Röhre. $s = 0,25$ cm.

χ	0,7	1,2	1,7	2,2	2,7	3,2	3,7	4,2	4,7	5,2 cm
α	22,9	22,3	21,8	19,9	16,8*	17,1	18,2	20,0	20,5*	20,0 cm

Reducirtes χ: 4,77, 4,85.
Mittel von $n = 2,50$.

Ausserdem untersuchte ich noch einige dickere Glaströge. Es ergab sich:

Reducirtes χ: 3,0 3,0 3,0 3,05
2,95 2,9 2,9 2,75
Mittel von $n = 2,75$.

Die lineare Gleichung würde $n = 2,37$ ergeben. Es müssen aber beide Werte vom wahren Wert von n abweichen, da die Bedingungen für die Reflexion bei Glaströgen durch das Hinzukommen zweier weiterer Grenzflächen Luft-Isolator von den der Berechnung zu Grunde liegenden verschieden sind. Die Tröge dienten auch nicht zur genauen Bestimmung ihrer Brechungsexponenten, sondern sie sollten zur Aufnahme von Flüssigkeiten dienen, deren Exponenten man nach dieser Methode bestimmen wollte. Ich nahm zu diesem Zweck an, dass die Abweichungen von den berechneten Werten lediglich eine Folge der Einführung zweier neuen Grenzflächen wären und dass eingefüllte Flüssigkeiten keine weiteren Störungen hervorbrächten. Nahm ich auf diese Weise die für leere Tröge erhaltenen Resultate als Ausgangsdaten, so mussten die aufgestellten Gleichungen ohne weiteres auf die von der Flüssigkeit bewirkte Verschiebung δ anwendbar sein.

Wasser.

Der kleine Glastrog mit 0,34 cm innerem Wandabstand wurde mit ausgekochtem destillirtem Wasser gefüllt und auf den Zinkschirm geklebt.

Tabelle 20.

Einfach-T-Röhre. $s = 0{,}34$ cm.

χ	0,6	1,1	1,6	2,1	2,6	3,1	3,4	3,6
α	21,1	24,7	*24,7	23,4	21,6	18,6	17,4*	18,7
χ	4,1	4,6	5,3	5,6	6,6	7,1	7,6	8,6 cm
α	20,4	21,9	*22,1	21,3	18,8	*17,9	18,9	21,6 cm

Reducirtes χ: 1,4, 1,555, 1,478, 1,583.

Dazu muss die Verschiebung 0,063 cm addirt werden, die vom Glastrog allein bewirkt wurde; man erhält $\chi = 1{,}567$ cm. Aus der Gleichung berechnet sich für die benutzte Wasserschicht: $n = 8{,}79$.

Ebenso machte ich Versuche mit der Doppel-T-Röhre.

Für **absoluten Alkohol** fand ich $n = 4{,}04$.

Es ist diese Methode aber für so stark absorbirende Isolatoren sehr schwer ausführbar. Man könnte einwenden, dass man wohl solche Reflexionen beobachtete, die im Innern der Flüssigkeit und nicht erst am Metall stattfänden, da nach Cole[1]) Wasserschichten von 1,1 cm Dicke an fast 97—98 Proc. der Strahlung absorbirten; allerdings gilt dies nur für die von ihm benutzten Wellenlängen. Infolge der anderen erwähnten Uebelstände wurden keine entsprechenden Versuche ausgeführt. Es würde aber auch für Alkohol der erhaltene Wert mit den Resultaten Cole's und Drude's, die die Dispersion für Alkohol untersucht haben, übereinstimmen.

§ 13. Versuchsanordnung III.

Die Einfach-T-Röhre wurde mit dem Ansatz vertical nach unten gestellt. Am Rand des Einschiebrohres wurde ein 2 cm hoher Kranz aus Zinkblech von genau demselben Durchmesser wie die Röhre aufgelötet. Der kleinste Auszug betrug in diesem Fall $C = 2$ cm. Der so gebildete kleine Behälter wurde mit dem flüssigen Dielektricum bis zu einer geeigneten Höhe gefüllt und mit der Einschiebröhre verschoben; dadurch

1) A. D. Cole, Wied. Ann. 57. p. 290. 1896.

konnte die vom Isolator herrührende Verschiebung der Maxima und Minima gemessen werden.

Da sich aus mehreren Versuchen in Luft übereinstimmend eine etwas kleinere Wellenlänge als 10,05 cm ergab, so wurde den Berechnungen des Brechungsexponenten $\lambda = 9{,}64$ cm zu Grunde gelegt.

Die Gleichung

$$C = \frac{\lambda}{2\pi} \operatorname{arctg}\left\{\frac{B_1 \pm 1}{B_2}\right\} + \frac{m}{2}\lambda + s - 5$$

berücksichtigt wieder die vielfachen Reflexionen.

Terpentinöl.

Tabelle 21.

Einfach-T-Röhre. $s = 1{,}3$ cm.

C	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
α	17,0	16,3	15,5	14,6*	15,1	16,0	17,8	19,0

C	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0 cm
α	21,2*	21,1	19,2	17,2	16,7	16,1*	16,4 cm

Reducirtes C: 1,36, 1,09, 1,27.

Danach wird $n = 1{,}805$.

Es bedeutet dies eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem früheren Resultat.

Steinöl.

Tabelle 22.

Curve 13 (Fig. 9). $s = 1{,}035$ cm.

C	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
α	22,3	21,3	18,0	17,7	16,9*	17,1	17,9	19,3	21,4	21,2

C	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0 cm
α	*21,8	20,1	18,6	17,1	*17,0	17,3	17,4	19,4	20,4 cm

Reducirtes C: 1,87, 1,84, 1,98.

Daraus folgt $n = 1{,}454$.

Wasser.

Der aus zwei Beobachtungen sich ergebende Mittelwert von $n = 9{,}019$ und $D = 81{,}3$ steht mit den früheren Resultaten in guter Uebereinstimmung.

Es zeigt sich, dass für stark brechende Flüssigkeiten die Berücksichtigung der vielfachen Reflexionen notwendig wird. Für Wasser wäre nach der linearen Formel im ersten Fall $n = 7{,}71$, im zweiten Fall $n = 13{,}08$.

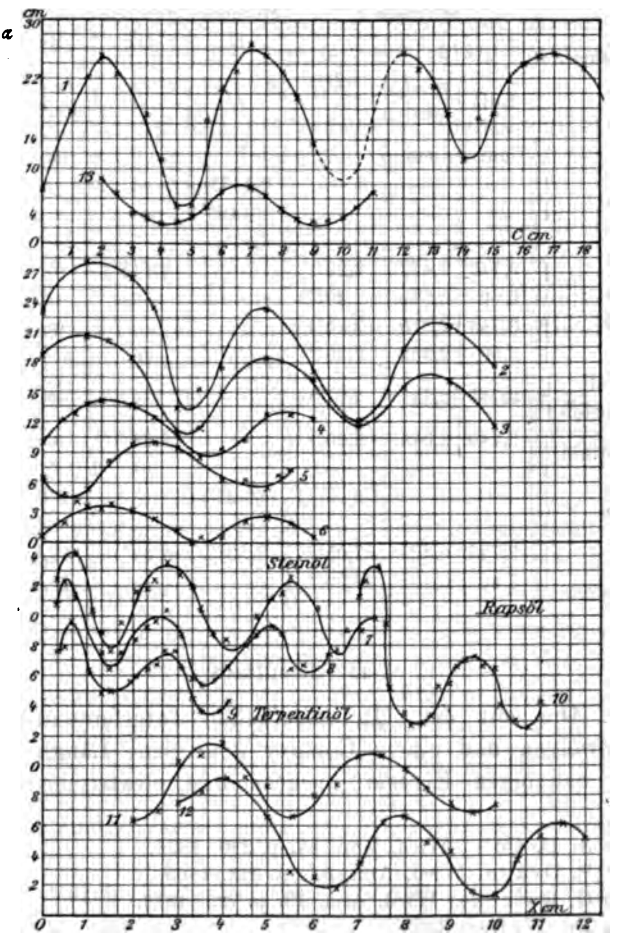


Fig. 9.

§ 14. Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Dielektricitätsconstantenbestimmungen.

Ich bezeichne die von mir bestimmten Dielektricitätsconstanten mit D, die von anderen Beobachtern bestimmten mit K. Ich habe $D = n^2$ gesetzt. *) gebe an, dass der Wert aus Beobachtungen mit der Einfach-T-Röhre, **) mit der Doppel-T-Röhre erhalten wurde.

Isolatoren	Methode I $\lambda/2$ Luft	Methode I $\lambda/2$ Flüssigkeit	Methode I D	Methode II D	Methode III D	Andere Beobachter $\lambda/2$ Luft	Andere Beobachter K
	cm	cm				cm	
Paraffin	—	—	—	2,117*)	—	—	2,098[5])
	—	—	—	2,149**)	—	—	—
Glas	—	—	—	6,37*)	—	—	6,916[5])
Steinöl	3,745	2,472	2,29*)	—	2,114*)	∞	2,138[3])
	3,60	2,67	1,82**)	—	—	—	2,09[4])
Rapsöl	3,745	2,215	2,85*)	—	—	∞	2,442[3])
	3,60	2,332	2,39**)	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff	3,745	2,247	2,77*)	—	—	∞	2,752[3])
Terpentinöl	3,745	2,074	3,26*)	—	3,26*)	∞	2,259[3])
	—	—	—	—	—	—	3,54[4])
Alkohol	—	—	—	16,32**)	—	30	22,467[2])
	—	—	—	—	—	2,5	10,24[1])
Wasser	3,745	0,401	87,05*)	77,53**)	81,34*)	155,7	80,1[1])
	3,60	0,4025	79,99**)	—	—	19,0	83,6[2])

§ 15. Resultate.

1. Die mit der Quincke'schen Interferenzröhre mit zwei Zweigen und einem Cohärer gemessene Länge der von einem beliebigen Erreger ausgesandten elektrischen Wellen

1) A. D. Cole, Wied. Ann. 57. p. 290. 1896.
2) P. Drude, Wied. Ann. 54. p. 352. 1895.
3) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 725. 1883.
4) Dr. Weber, 1901.
5) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 59. p. 497. 1896.

hängt nur von den Querdimensionen der Röhre, dagegen nicht von den Längsdimensionen oder von der Grösse und Beschaffenheit der benutzten Cohärer ab. Sie betrug nahezu das 1,6fache des Röhrendurchmessers.

2. Die Interferenzröhre mit zwei Zweigen wirkt als Polarisator, indem sie nur solche Schwingungen durchlässt, die parallel zur Ebene der Interferenzröhre vor sich gehen. Eine vertical gestellte Interferenzröhre lässt die Wellen eines Erregers mit horizontaler Axe nicht durch.

3. Aehnlich wie eine Interferenzröhre mit zwei Zweigen wirkt eine Quincke'sche Interferenzröhre in Form eines T oder Doppel-T auf elektrische Wellen.

4. Die mit der T-Röhre gemessene Wellenlänge steht zu den Querdimensionen in demselben constanten Verhältnis wie bei der Interferenzröhre mit zwei Zweigen.

5. T-Röhren mit verticalem oder horizontalem Interferenzrohr (Ansatz) gaben annähernd dieselben Resultate.

6. Die Wellen pflanzen sich längs der Oberfläche der Metallröhren fort und treten mit kaum verminderter Energie in den freien Luftraum aus.

7. Die Länge der elektrischen Wellen betrug im Innern der Röhren annähernd 10 cm, ausserhalb in freier Luft 7,5 cm.

8. Wird der Ansatz der T-förmigen Interferenzröhren mit isolirenden Flüssigkeiten gefüllt, so lässt sich die Wellenlänge im Innern der Flüssigkeiten und durch Vergleich mit der Wellenlänge in Luft die Dielektricitätsconstante bestimmen.

9. Die aus dem Ansatz der T-förmigen Interferenzröhre in die freie Luft ausgetretenen und an einem Metallschirm in die Röhre zurückgeworfenen Wellen können ausserhalb der T-Röhre Flüssigkeitsschichten verschiedener Länge durchlaufen. Der Vergleich der Wellenlängen in der Flüssigkeit und im freien Luftraum, die etwa $^3/_4$ der im Rohrinnern gemessenen Längen sind, giebt die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit.

10. Durch die Grösse der Verschiebung, die die Maxima und Minima der stehenden Wellenbewegung gegen ihre Lage für Luft erfahren, wenn die Wellen eine bestimmte Schicht-

dicke eines festen oder flüssigen Isolators durchlaufen, lässt sich ebenfalls die Dielektricitätsconstante des Isolators bestimmen.

Es sei mir zum Schluss gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Geheimerat Professor Quincke für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Auch Hrn. Professor Precht bin ich für das warme Interesse und die zahlreichen Anregungen zu innigstem Dank verpflichtet.

Kiel, Physikal. Institut, 14. Februar 1902.

(Eingegangen 16. Februar 1902.)

[redacted]

3. *Ueber die Abbildung einer Ebene durch ein Prisma; von R. Straubel.*

In einer früheren Arbeit[1]) war die Frage behandelt, wie wird ein ebenes Object von unendlich dünnen, ein Prisma mit minimaler Ablenkung durchlaufenden Büscheln abgebildet?

Dabei wurde der von Helmholtz[2]) gegebene Satz benutzt, dass ein unendlich dünnes Büschel homocentrischer Strahlen, welches von einem endlich entfernten Punkte ausgeht, nach dem Durchtritt durch ein Prisma homocentrisch bleibt, wenn es im Minimum der Ablenkung durchgetreten ist. Auf Grund dieses Satzes schien es genügend zu sein, den Verlauf der Strahlen in *einem* der beiden Hauptschnitte, also *entweder* dem Tangential- *oder* dem Sagittalschnitt, zu untersuchen.

Nun ist aber der von Helmholtz gegebene Satz, so allgemein wie oben ausgesprochen, nicht richtig[3]) und kann, in der erforderlichen Weise beschränkt, auf den behandelten Fall nicht angewendet werden.

Ein mit geringster Ablenkung durch ein Prisma hindurchtretendes Büschel bleibt nämlich, wie auch aus dem von Helmholtz gegebenen Beweise hervorgeht, nur *insoweit* homocentrisch, als man den vom Lichte im Prisma durchlaufenen Weg vernachlässigen kann, und zwar ist die astigmatische Differenz dem letzteren Wege direct proportional. Für den Neigungsunterschied der einer Objectebene entsprechenden beiden Bildebenen ist aber natürlich nur das Verhältnis der beiden obigen Grössen maassgeblich, und dieses besitzt einen endlichen Wert.

Die frühere Untersuchung wäre deshalb zu ergänzen, und zwar, da sie mit tangentialen, im Hauptschnitt des Prismas

1) R. Straubel, Wied. Ann. **66**. p. 346. 1898.

2) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiologischen Optik p. 256. 1867; vgl. auch Wissensch. Abhandl. **2**. p. 173. 1883.

3) A. Gleichen, Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. **34**. p. 161. 1889; L. Burmester, Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. **40**. p. 65. 1895.

verlaufenden ebenen Büscheln angestellt wurde, nach der Seite der sagittalen hin.

Da aber die Aufrichtung eines Bildes durch ein Prisma, d. h. die Senkrechtstellung zu den abbildenden Strahlen neuerdings für optische Constructionen Interesse gewonnen hat, sollen die früheren Betrachtungen erweitert werden. Object- und Bildebenen sollen der Kante des Prismas parallel angenommen werden, ferner sollen die Hauptstrahlen der unendlich dünnen, abbildenden Büschel im Hauptschnitt des Prismas verlaufen; dagegen soll die Beschränkung fallen, dass die Hauptstrahlen das Prisma im Minimum der Ablenkung durchsetzen; auch mögen die einfallenden Büschel bereits astigmatisch sein, ihre Brennlinien aber parallel bez. senkrecht zur Prismenkante liegen.

Grundformeln.

Die Lichtwege zwischen den beiden „Objectpunkten" (den Componenten eines astigmatischen Objectpunktes) und der ersten Prismenfläche bez. den beiden Bildpunkten und der zweiten Prismenfläche seien ϱ_1', ϱ_1'' bez. ϱ_2', ϱ_2'', und zwar soll *ein* Strich sich auf Tangential-, *zwei* Striche sich auf Sagittalbüschel beziehen. Ferner bedeute b den im Prisma zurückgelegten Weg, n den Brechungsexponenten, i_1, r_1, r_2, i_2 der Reihe nach die Winkel zwischen Lichtstrahl und den Normalen der Prismenflächen. Dann bestehen bekanntlich die Gleichungen:

$$n\varrho_2'\left(\frac{\cos r_2}{\cos i_2}\right)^2 = b + n\varrho_1'\left(\frac{\cos r_1}{\cos i_1}\right)^2 \quad \text{(Tangentialbüschel),}$$

$$n\varrho_2'' = b + n\varrho_1'' \quad \text{(Sagittalbüschel).}$$

Subtrahiren wir diese Gleichungen von den entsprechenden auf die Kante des Prismas bezüglichen ($b = 0$) und erstetzen die Differenzen der Werte von ϱ_1', ϱ_1'', ϱ_2', ϱ_2'' durch die aus Fig. 1 zu nehmenden Werte:

$$(\operatorname{tg}{}_{\mu''}^{\mu'} + \operatorname{tg} i_1)\,\frac{b\cos i_1 \cos r_2}{\sin\alpha}\,,$$

bez.

$$(\operatorname{tg}{}_{\nu''}^{\nu'} - \operatorname{tg} i_2)\,\frac{b\cos i_2 \cos r_1}{\sin\alpha}\,,$$

in denen die μ's und ν's die Neigungen der Normalen der Object- bez. Bildebenen gegen die Lichtstrahlen und α den Prismenwinkel bedeutet, so erhält man für den Zusammenhang zwischen Bild- und Objectneigungen die beiden Grundgleichungen:

$$(\operatorname{tg}\nu' - \operatorname{tg} i_2)\frac{\cos r_2}{\cos i_2} - (\operatorname{tg}\mu' + \operatorname{tg} i_1)\frac{\cos r_1}{\cos i_1} = -\frac{\sin\alpha}{n\cos r_1 \cos r_2},$$

$$(\operatorname{tg}\nu'' - \operatorname{tg} i_2)\frac{\cos i_2}{\cos r_2} - (\operatorname{tg}\mu'' + \operatorname{tg} i_1)\frac{\cos i_1}{\cos r_1} = -\frac{\sin\alpha}{n\cos r_1 \cos r_2},$$

oder nach einigen Umformungen:

$$\operatorname{tg}\nu'\frac{\cos r_2}{\cos i_2} - \operatorname{tg}\mu' \cdot \frac{\cos r_1}{\cos i_1} = \frac{(n^2-1)\sin\alpha}{n\cos r_1\cos r_2}\cdot\frac{1-\sin i_1 \sin i_2 \cos(r_1 - r_2)}{\cos^2 i_1 \cos^2 i_2},$$

$$\operatorname{tg}\nu''\frac{\cos i_2}{\cos r_2} - \operatorname{tg}\mu'' \cdot \frac{\cos i_1}{\cos r_1} = \frac{(n^2-1)\sin\alpha}{n\cos r_1\cos r_2}.$$

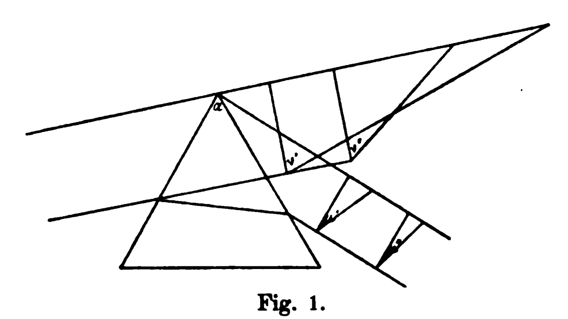


Fig. 1.

Folgerungen aus den Grundgleichungen.

Aus den Grundgleichungen folgen zunächst die Sätze:

1. Für Tangential- wie für Sagittalbüschel sind Object- und Bildneigung[1]) im allgemeinen voneinander verschieden, indessen kann man für beide Büschelarten und für jede Strahlenneigung (i_1, r_1, r_2, i_2) ein Paar conjugirter Ebenen finden, deren Neigungen ein beliebiges Verhältnis besitzen. Beim Minimum der Ablenkung entspricht der Fall gleicher Object- und Bildneigung Ebenen, die *parallel* den abbildenden Büscheln liegen.

---

1) Unter Object- bez. Bildneigung sollen im Folgenden die Werte von $\operatorname{tg}\mu$ bez. $\operatorname{tg}\nu$ verstanden sein.

2. Einem (zu den abbildenden Büscheln) normalen Objecte entspricht *nie* ein normales Bild.

3. Neigungs*vergrösserung* ($\operatorname{tg} \nu' > \operatorname{tg} \mu'$) bei der Abbildung durch ein Prisma tritt für Tangentialbüschel ein, falls

$$\operatorname{tg} \mu' (\cos i_1 \cos r_2 - \cos i_2 \cos r_1) < \frac{n^2 - 1}{n} \cdot \sin \alpha \cdot \frac{1 - \sin i_1 \sin i_2 \cos (r_1 - r_2)}{\cos r_1 \cos r_2 \cos i_1 \cos i_2},$$

für Sagittalbüschel, falls

$$\operatorname{tg} \mu'' (\cos i_2 \cos r_1 - \cos i_1 \cos r_2) < \frac{n^2 - 1}{n} \cdot \sin \alpha;$$

Neigungs*verminderung* in den entgegengesetzten Fällen. Da nun für $i_1 \gtreqless i_2$

$$\Delta = \cos i_2 \cos r_1 - \cos i_1 \cos r_2 \gtreqless 0$$

und andererseits

$$k^2 = \frac{1 - \sin i_1 \sin i_2 \cos (r_1 - r_2)}{\cos r_1 \cos r_2 \cos i_1 \cos i_2} \text{ immer } > 0,$$

so ergiebt sich Neigungsvergrösserung in folgenden Fällen:

A) Für Tangentialbüschel, falls entweder

$$i_1 > i_2 \text{ und } \operatorname{tg} \mu' > -\frac{n^2 - 1}{n} \cdot \frac{\sin \alpha}{\Delta} \cdot k^2,$$

oder

$$i_1 < i_2 \text{ und } \operatorname{tg} \mu' < -\frac{n^2 - 1}{n} \cdot \frac{\sin \alpha}{\Delta} \cdot k^2.$$

B) Für Sagittalbüschel, falls entweder:

$$i_1 > i_2 \text{ und } \operatorname{tg} \mu'' < \frac{n^2 - 1}{n} \cdot \frac{\sin \alpha}{\Delta},$$

oder

$$i_1 < i_2 \text{ und } \operatorname{tg} \mu'' > \frac{n^2 - 1}{n} \cdot \frac{\sin \alpha}{\Delta}.$$

Das Minimum der Ablenkung ist dadurch vor jedem anderen Strahlenverlaufe ausgezeichnet, dass Neigungsvergrösserung oder Neigungsverminderung sich nicht durch die Wahl der Objectstellung erzielen lässt, sondern für *jede* Objectstellung nur Neigungsvergrösserung stattfindet.

4. Nennen wir „entsprechende“ Stellungen des Prismas solche, für welche die Ein- und Austrittswinkel (i_1 und i_2) miteinander vertauscht sind, die Strahlenablenkung also dieselbe ist, so erhalten wir, da die rechten Seiten der Grundgleichungen in Bezug auf i_1, r_1 und i_2, r_2 symmetrisch sind, für

die beiden derselben (durch μ charakterisirten) Objectstellung angehörigen Bildneigungen ν_1', ν_2' bez. ν_1'', ν_2'' folgende Zusammenhänge:

$$(\operatorname{tg}\nu_1' + \operatorname{tg}\mu')\frac{\cos r_2}{\cos i_2} = (\operatorname{tg}\nu_2' + \operatorname{tg}\mu')\frac{\cos r_1}{\cos i_1} \text{ (Tangentialbüschel),}$$

$$(\operatorname{tg}\nu_1'' + \operatorname{tg}\mu'')\frac{\cos i_2}{\cos r_2} = (\operatorname{tg}\nu_2'' + \operatorname{tg}\mu'')\frac{\cos i_1}{\cos r_1} \text{ (Sagittalbüschel).}$$

Ist nun $i_1 > i_2$ und demnach

$$\frac{\cos r_1}{\cos i_1} > \frac{\cos r_2}{\cos i_2},$$

so bekommen wir, je nachdem $\operatorname{tg}\nu_1' + \operatorname{tg}\mu'$ und also auch $\operatorname{tg}\nu_2' + \operatorname{tg}\mu' \gtreqless 0$:

$$\operatorname{tg}\nu_1' \gtreqless \operatorname{tg}\nu_2';$$

analog ergiebt sich, je nachdem $\operatorname{tg}\nu_1'' + \operatorname{tg}\mu''$ und $\operatorname{tg}\nu_2'' + \operatorname{tg}\mu'' \gtreqless 0$:

$$\operatorname{tg}\nu_1'' \lesseqgtr \operatorname{tg}\nu_2''.$$

Die mittlere Neigung von Object- und Bildebene hat für zwei „entsprechende“ Stellungen also erstens stets dasselbe Vorzeichen. Ist dieses positiv, so entspricht dem grösseren von zwei entsprechenden Einfallswinkeln bei Tangentialbüscheln die grössere, bei Sagittalbüscheln die kleinere Bildneigung; das umgekehrte ist der Fall, falls die mittlere Neigung negativ ist.

Genauere Discussion des Verlaufes der Bildneigung.

Einen weiteren Einblick in den Zusammenhang von Object- und Bildneigung und Strahlenverlauf erhält man durch die dem streifenden Eintritt und Austritt des Lichtes entsprechenden Werte von $\operatorname{tg}\nu'$, $\operatorname{tg}\nu''$ und ihren Differentialquotienten, denen die dem Minimum der Ablenkung entsprechenden Werte hinzugefügt werden mögen.

A. Untersuchung für das den Tangentialbüscheln entsprechende Bild.

Streifender Eintritt:

$$\operatorname{tg}\nu' = +\infty, \qquad \frac{d\operatorname{tg}\nu'}{d(-i_1)} = -\frac{\alpha^2}{[\cos^3 i_1]_{i_1=\frac{\pi}{2}}}.$$

Minimum der Ablenkung:

$$\operatorname{tg}\nu' = \operatorname{tg}\mu' + \frac{2\operatorname{tg} i}{\cos^2\frac{\alpha}{2}}\cdot\frac{n^2-1}{n^2},$$

$$\frac{d\operatorname{tg}\nu'}{d(-i_1)} = -\frac{n^2-1}{n^2}\cdot\frac{\operatorname{tg} i}{\cos^2\frac{\alpha}{2}}(\operatorname{tg}\nu' + \operatorname{tg}\mu').$$

Streifender Austritt:

$$\operatorname{tg}\nu' = +\infty, \quad \frac{d\operatorname{tg}\nu'}{d(+i_2)} = \frac{\beta^2}{[\cos^2 i_2]_{i_2=\frac{\pi}{2}}},$$

worin α^2 und β^2 reelle positive, von Null verschiedene Werte haben.

Die Bildneigung ist also unabhängig von der Objectneigung für streifenden Ein- und Austritt $+\infty$ und erreicht demnach zwischen diesen äussersten Werten mindestens *ein* Minimum. Dieses wird nach kleineren Einfallswinkeln (i_1) verschoben, falls man zu grösseren Werten der Objectneigung übergeht, und umgekehrt nach grösseren Einfallswinkeln, falls man zu kleineren Objectneigungen übergeht. Für senkrechte Objectstellung ($\operatorname{tg}\mu' = 0$) ist der Einfallswinkel für minimale *Bild*neigung kleiner als der dem Minimum der *Strahl*ablenkung entsprechende.

Soll beim Minimum der Strahlablenkung gleichzeitig das Minimum der Bildneigung eintreten, so muss die Objectneigung

$$\operatorname{tg}\mu' = -\frac{n^2-1}{n}\,\frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{\cos^2\frac{\alpha}{2}}\,\frac{1}{\sqrt{1-n^2\sin^2\frac{\alpha}{2}}}$$

sein.

B. Untersuchung für das den Sagittalbüscheln entsprechende Bild.

Bei streifendem Eintritt hat $\operatorname{tg}\nu''$ einen positiven, endlichen, von $\operatorname{tg}\mu''$ unabhängigen Wert; beim Minimum der Ablenkung ergiebt sich:

$$\operatorname{tg}\nu'' - \operatorname{tg}\mu'' = 2\cdot\frac{n^2-1}{n^2}\,(\operatorname{tg} i_1)_{i_1=i_2};$$

beim streifenden Austritt wird $\operatorname{tg}\nu''$ $\pm\infty$, je nachdem

$$\operatorname{tg}\mu''(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}} + \frac{n^2-1}{n}\sin\alpha \gtreqless 0.$$

Die Differentialquotienten von $\operatorname{tg}\nu''$ sind im Gegensatz zu dem vorigen Falle relativ einfache Ausdrücke und sollen deshalb allgemein angegeben werden. Wir wollen die beiden Formeln hersetzen:

$$\frac{d\,\mathrm{tg}\,\nu''}{d(-i_1)} \cdot \frac{n\cos^2 i_2 \cos^2 r_1}{(n^2-1)\sin\alpha} = \mathrm{tg}\,\mu''(1 - n^2 \sin r_1 \sin r_2 \cos\overline{r_1 - r_2}) - \frac{\cos i_1}{n}(\sin r_1 - n^2 \sin r_2 \cos\overline{r_1 - r_2})$$

und

$$\frac{d\,\mathrm{tg}\,\nu''}{d(+i_2)} \cdot \frac{n\cos^2 i_1 \,.\, \cos^2 r_2 \,.\, \cos i_2 \,.\, \cos r_1}{(n^2-1)\sin\alpha} = \mathrm{tg}\,\nu''(1 - n^2 \sin r_1 \sin r_2 \cos\overline{r_1 - r_2}) + \frac{\cos i_2}{n}(\sin r_2 - n^2 \sin r_1 \cos\overline{r_1 - r_2}).$$

Für das Minimum der Ablenkung ergiebt sich aus der ersteren Formel:

$$\left[\frac{d\,\mathrm{tg}\,\nu''}{d(-i_1)}\right]_{i_1 = i_2} = \frac{2(n^2-1)}{n^2}\,\frac{\mathrm{tg}\,i}{\cos^2\frac{\alpha}{2}}\left\{\mathrm{tg}\,\mu'' + \frac{n^2-1}{n^2}\,\mathrm{tg}\,i\right\},$$

worin

$$i = i_1 = i_2.$$

Aus den gegebenen Formeln lassen sich leicht folgende Schlüsse ziehen:

1. Uebersteigt die Objectneigung einen bestimmten (vom Brechungsexponenten und Prismenwinkel abhängigen) positiven oder liegt sie unter einem bestimmten negativen Betrag, so giebt es keine Grenzwerte für die Bildneigung, vielmehr nimmt diese von einem festen, dem streifenden Eintritt entsprechenden Werte bis zu $\pm\infty$ zu oder ab.

2. Wird die Objectneigung kleiner als der obige positive, bleibt aber grösser als der obige negative Betrag, so sind Grenzwerte möglich. Die Erörterung der Zahl und Lage der Grenzwerte ist ziemlich weitläufig und soll deshalb allgemein hier nicht gegeben werden. Es folgt indess ohne weiteres, dass einerseits für positive Werte der Objectneigung ($\mathrm{tg}\,\mu'' > 0$) und andererseits für negative Werte, die kleiner als

$$-\frac{n^2-1}{n} \cdot \frac{\sin\alpha}{(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2 = \frac{\pi}{2}}}$$

sind, eine *gerade* Anzahl (die Null eingeschlossen) von Grenzwerten existirt, sowie, dass für das Zwischengebiet der Objectneigungen eine *ungerade*, in der Nähe der Grenzen um eins grössere oder geringere Zahl von Grenzwerten vorhanden ist. Das Verschwinden oder Neuauftreten eines Grenzwertes kommt

natürlich dadurch zu stande, dass dieser von irgend einer Seite auf den streifenden Ein- bez. Austritt zu wandert. Geht man vom streifenden Eintritt zum streifenden Austritt über, so nimmt die Bildneigung an der ersteren Stelle zu oder ab, je nachdem $\operatorname{tg}\mu'' \gtreqless 0$, an der letzteren Stelle, je nachdem

$$\operatorname{tg}\mu''(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}} + \frac{n^2-1}{n}\sin\alpha \gtreqless 0 \text{ ist.}$$

Discussion der Grenzcurven.

Eine besondere Beachtung verdienen die Grenzen der Gebiete, d. h. diejenigen Fälle, dass

$$\operatorname{tg}\mu'' = 0$$

(erste Grenze) bez. dass

$$\operatorname{tg}\mu'' = -\frac{n^2-1}{n}\,\frac{\sin\alpha}{(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}}}$$

(zweite Grenze). Für die erstere gilt dies auch aus dem Grunde, weil sie im wesentlichen gleich ist der Curve der Objectneigungen, für die die Bildneigung verschwindet.

Erste Grenze ($\operatorname{tg}\mu'' = 0$).

Im ersteren Falle haben wir:

$$\frac{d\operatorname{tg}\nu''}{d(-i_1)}\,\frac{n^2\cos^3 i_2\cos^3 r_1}{n^2-1} = -\sin\alpha.\cos i_1.(\sin r_1 - n^2\sin r_2\cos\overline{r_1 - r_2});$$

und beim streifenden Eintritt:

$$\frac{d^2\operatorname{tg}\nu''}{d(-i_1)^2} = -\frac{n^2-1}{n^2}\sin\alpha\left[\frac{\sin r_1 - n^2\sin r_2\cos\overline{r_1 - r_2}}{\cos^3 i_2\cos^3 r_1}\right]_{i_1=\frac{\pi}{2}}.$$

Die Maxima und Minima liegen also einerseits, wie schon klar, beim streifenden Eintritt, andererseits an den der Gleichung

$$\sin r_1 - n^2\sin r_2\cos\overline{r_1 - r_2} = 0$$

genügenden Stellen. Um die Zahl und Lage der Wurzeln dieser Gleichung zu bestimmen, bringt man sie am besten in die Form:

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \operatorname{tg}.\frac{r_1 - r_2}{2}.\frac{n^2 \cos \overline{r_1 - r_2} - 1}{n^2 \cos \overline{r_1 - r_2} + 1}.$$

Nun ist schon für einen Brechungsexponenten 1 der Bereich von $r_1 - r_2$ auf das Intervall $\pm(\pi - \alpha)$ beschränkt und für $n > 1$ führt weitere Beschränkungen die Totalreflexion ein, sodass z. B. für $n = \sqrt{2} = 1{,}414$ (n_D für Flussspat 1,434) $r_1 - r_2$ bereits die Grenze

$$\pm\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)$$

nicht überschreiten darf. Berücksichtigt man weiter, dass schon für $n = \sqrt{2}$ stumpfe Prismenwinkel ausgeschlossen sind, so kann man leicht einsehen, dass für $n > \sqrt{2}$ — und hierauf wollen wir uns beschränken — *höchstens eine* Lösung der obigen Gleichung vorhanden sein kann; sie würde einem Minimum der Bildneigung entsprechen und zu einem positiven $r_1 - r_2$ gehören, d. h. der Einfallswinkel für kleinste Bildneigung würde grösser als der dem Minimum der Strahlablenkung entsprechende sein. Das Minimum würde ferner zu grösseren Einfallswinkeln hin verschoben werden, falls man zu grösseren (positiven) Objectneigungen übergeht, zu kleineren im umgekehrten Falle.

Es erübrigt schliesslich noch, die Frage zu entscheiden, wann — und zwar wiederum unter der Bedingung $n > \sqrt{2}$ — die obige Lösung existirt.

Die Function $\sin r_1 - n^2 \sin r_2 \cos \overline{r_1 - r_2}$ hat beim streifenden Austritt einen von Null verschiedenen negativen Wert; sie wird also nur dann einmal Null, falls sie beim streifenden Eintritt einen positiven Wert hat. — Die Grenze zwischen den beiden Gebieten bildet der Fall, dass die Function gerade beim streifenden Eintritt Null wird.

Diese Bedingung liefert eine Beziehung zwischen Brechungsexponent und Prismenwinkel. Ist für einen Brechungsexponenten der Prismenwinkel oder umgekehrt für einen Prismenwinkel der Brechungsexponent grösser als der aus dieser Be-

ziehung folgende, so giebt es *kein* Minimum der Bildneigung; in dem anderen Falle ist ein solches vorhanden.

Die fragliche Beziehung erhält man wohl am einfachsten, wenn man in die identische Gleichung

$$n^2 \cos^2 (\alpha - r_1) = n^2 \cos^2 r_2$$

die aus

$$n \sin r_1 = 1 \quad \text{und} \quad n^2 \sin r_2 \cos \overline{r_1 - r_2} = 1$$

für r_1 und r_2 folgenden Werte einsetzt. Da

$$n^2 \cos^2 r_2 = \frac{n^2 - 1}{2\, n^2} \left(n^2 + 2 + \sqrt{n^4 + 4}\right)$$

wird, erhält man:

$$a \operatorname{tg}^2 \alpha + 2\, c \operatorname{tg} \alpha + b = 0,$$

worin

$$a = 1 - (n^2 - 1)\,\sigma,$$

$$b = (n^2 - 1)(1 - \sigma),$$

$$c = + \sqrt{n^2 - 1},$$

σ aber den Ausdruck

$$\frac{n^2 + 2 + \sqrt{n^4 + 4}}{2\, n^2}$$

bedeutet.

Die Discussion zeigt, dass für $n^2 > 1$ die Gleichung

$$a \operatorname{tg}^2 \alpha + 2\, c \operatorname{tg} \alpha + b = 0$$

stets reelle Wurzeln hat, aber es ist natürlich nicht sicher, dass die Wurzeln immer den Ausdruck

$$\sin r_1 - n^2 \sin r_2 \cos \overline{r_1 - r_2}$$

beim streifenden Eintritt verschwinden lassen.

Zunächst kann gezeigt werden, dass in

$$\sigma = \frac{n^2 + 2 + \sqrt{n^4 + 4}}{2\, n^2}$$

nicht *beide* Wurzelzeichen möglich sind, sondern nur das positive, σ also stets > 1 und $b < 0$ sein muss.

Der Beweis soll sich aus zwei Einzelbeweisen zusammensetzen, einen für $a < 0$, einen anderen für $a > 0$.

$a < 0$, $b > 0$ ist unmöglich, weil diese Bedingungen

$$1 > \sigma > \frac{1}{n^2 - 1},$$

also $n^2 > 2$ verlangen, die Gleichung

$$\sigma > \frac{1}{n^2 - 1}$$

aber, wie eine einfache Discussion zeigt, $n^2 < \frac{3}{2}$ erfordert.

Für $a > 0$, $b > 0$ muss der Beweis anders geführt werden. Da c immer einen positiven Wert hat, so handelt es sich um zwei *negative* Werte von $\operatorname{tg} \alpha$, d. h. stumpfe Prismenwinkel und demnach nur noch um Brechungsexponenten $< \sqrt{2}$.

Soll ein Strahl durch ein Prisma hindurchtreten können, so muss

$$n \sin \frac{\alpha}{2} < 1 \quad \text{oder} \quad n^2 (1 - \cos \alpha) < 2$$

sein. Daraus folgt aber, dass der *absolute* Wert von $\operatorname{tg} \alpha$

$$[\operatorname{tg} \alpha] > \frac{2 \sqrt{n^2 - 1}}{2 - n^2}$$

sein muss. In diese Ungleichung setzen wir den Wert von

$$[\operatorname{tg} \alpha] = + \frac{c \mp \sqrt{c^2 - a b}}{a}$$

und behandeln nacheinander die Fälle

$$a \gtreqless 1 - \frac{n^2}{2}.$$

Im ersteren Falle ist das negative Zeichen von $\sqrt{c^2 - a b}$ sofort ausgeschlossen; das positive würde, wie eine weitere Discussion zeigt, auf

$$\sigma > \frac{1}{n^2 - 1}$$

führen und ist deshalb ebenfalls unmöglich. Die zweite Annahme

$$a < 1 - \frac{n^2}{2} \quad \text{oder} \quad \sigma > \frac{n^2}{2 (n^2 - 1)}$$

widerspricht aber für $n^2 < 2$ der Forderung $\sigma < 1$.

Somit bleibt nur der Fall $b < 0$, $\sigma > 1$, d. h. dass in σ das Wurzelzeichen positiv genommen wird.

Wie man leicht findet, entspricht $b < 0$, $a < 0$ dem Falle, dass $n^2 > \frac{3}{2}$ und $b < 0$, $a > 0$ dem Falle $n^2 < \frac{3}{2}$. Im ersteren Falle liefert die obige Gleichung zwei positive Wurzeln von $\operatorname{tg} \alpha$, im letzteren eine positive und eine negative. Man kann nun weiter beweisen, dass die kleinere positive Wurzel im ersteren Falle und die positive im zweiten Falle der obigen Forderung nicht entsprechen, und so bleiben nur die grösseren von den beiden Prismenwinkeln übrig.

Der Beweis braucht aus Continuitätsgründen einerseits und infolge der Ungleichheit der Wurzeln andererseits bloss für einen Specialfall geführt zu werden. Wir wählen dazu den Fall, dass $a > 0$ und $r_2 > 0$, also $\alpha > r_1$ und deshalb

$$\operatorname{tg} \alpha > \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}}$$

ist. Dies würde, wie eine einfache Erörterung zeigt,

$$[\sigma(n^2 - 1) - 1][\sigma(n^2 - 1) - n^2] < 0,$$

d. h.

$$\frac{n^2}{n^2 - 1} > \sigma > \frac{1}{n^2 - 1}$$

erfordern, während aus $a > 0$

$$\sigma < \frac{1}{n^2 - 1}$$

folgt.

In der folgenden Tabelle sind einige zusammengehörige Brechungsexponenten und Prismenwinkel gegeben:

n	1	$\sqrt{1,25}$	$\sqrt{1,5}$	$\sqrt{1,75}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2,25}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{10}$	∞
α	180	111° 23′	90°	76° 46′	67° 30′	60° 36′	37° 46′	20° 20′	0.

Beispielsweise ist für einen Brechungsexponenten 1,5 für alle Prismenwinkel $> 60° 36'$ *kein* Minimum der Bildneigung (Objectneigung $= 0$), für alle kleineren Prismenwinkel dagegen ein solches vorhanden; ebenso existirt bei einem Prismenwinkel von 60° 36′ für alle Brechungsexponenten $> 1,5$ kein Minimum, für alle $< 1,5$ aber ein solches.

Zweite Grenze

$$\left(\operatorname{tg}\mu''(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}} + \frac{n^2-1}{n}\sin\alpha = 0\right).$$

Die zweite Grenzcurve, nämlich diejenige, für welche

$$\operatorname{tg}\mu''(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}} + \frac{n^2-1}{n}\sin\alpha = 0,$$

kann kürzer behandelt werden. $\operatorname{tg}\nu''$ hat beim streifenden Eintritt zunächst den positiven, für alle Objectneigungen gleichen Wert und nimmt, wenn man sich vom streifenden Eintritt entfernt, zunächst ab. Die Frage ist, wie verhält sich die Bildneigung in der Nähe des streifenden Austrittes? Entwickelt man den Ausdruck

$$\cos i_1 \cos r_2 - (\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}}$$

in der Nähe des streifenden Austrittes nach Potenzen der kleinen Grösse $\cos i_2$, so erhält man, wenn man sich auf das erste Glied beschränkt,

$$\operatorname{tg}\nu'' = -\frac{(n^2-1)\sin\alpha}{n(\cos i_1 \cos r_2)_{i_2=\frac{\pi}{2}}} \cdot \frac{\cos i_2}{\cos i_1} \cdot \frac{\sin r_2 - n^2 \sin r_1 \cos \overline{r}_1 - \overline{r}_2}{n \cos r_1 \cos r_2}.$$

Die Bildneigung ist also in der Nähe des streifenden Austrittes unendlich klein, und zwar positiv oder negativ, je nachdem $\sin r_2 - n^2 \sin r_1 \cos \overline{r}_1 - \overline{r}_2 \lesseqgtr 0$. Daraus folgt, dass mindestens *ein* und zwar negatives Minimum vorhanden ist, falls $\sin r_2 - n^2 \sin r_1 \cos \overline{r}_1 - \overline{r}_2$ beim streifenden Austritt einen positiven Wert hat, dagegen keines vorhanden zu sein und die Bildneigung nur positive Werte zu haben braucht, falls jene Function beim streifenden Austritt einen negativen Wert hat. Die Untersuchung, ob jene Function beim streifenden Austritt positiv oder negativ ist, ist aber früher bereits erledigt, und es folgt:

Hat die erste Grenzcurve ($\operatorname{tg}\mu'' = 0$) ausser dem Minimum beim streifenden Eintritt ein weiteres, so hat auch die zweite Grenzcurve ein Minimum; hat die erstere kein weiteres, so

braucht — und wird wahrscheinlich allgemein — auch die zweite Grenzcurve kein Minimum haben.

Durch diese Betrachtungen dürfte bereits eine genügende Einsicht in den Zusammenhang von Object- und Bildneigung und Strahlenverlauf gewonnen sein; gleichwohl sind im Interesse grösserer Anschaulichkeit noch einige Curven (Figg. 2 u. 3) gegeben. Die Ordinaten dieser Curven stellen

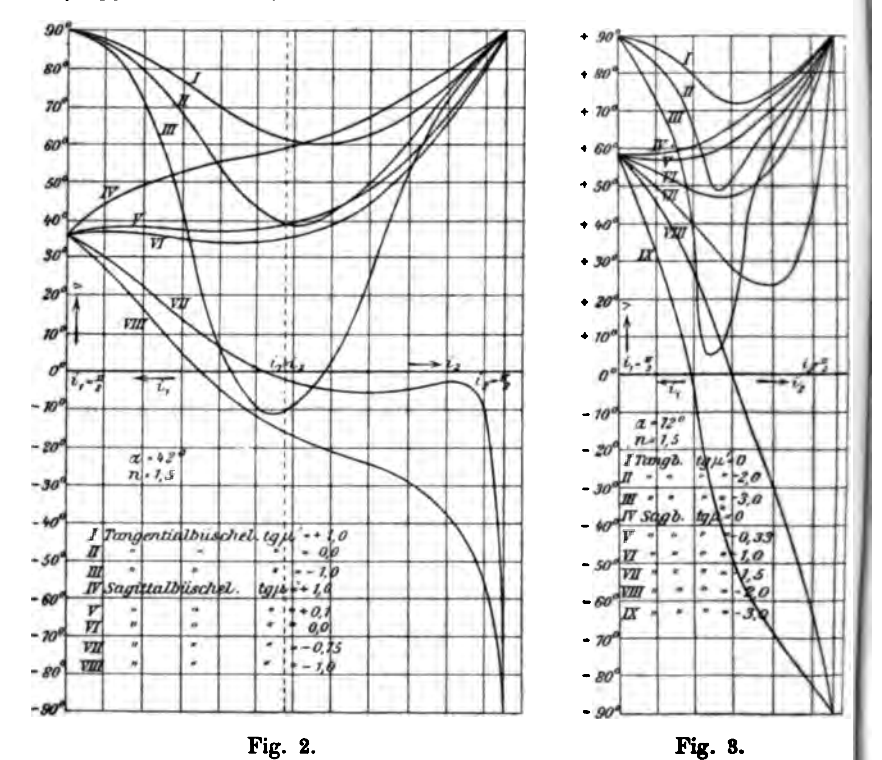


Fig. 2. Fig. 3.

Bildneigungen (ν', ν'') dar und zwar für einen Brechungsexponenten 1,5 und für zwei Prismenwinkel, von denen der eine unter, der andere über dem oben abgeleiteten kritischen Wert liegt. Als Abscisse dient auf den linken Hälften der Figur i_1, auf den rechten i_2, und zwar laufen die Abscissen von dem der geringsten Ablenkung entsprechenden gleichem Werte ($i = i_1 = i_2$) in entgegengesetzter Richtung nach beiden Seiten bis zum Werte $\pi/2$.

Homocentrische, zu den Büscheln senkrechte Abbildung einer Ebene.

Wie einerseits aus unseren früheren Formeln für den Zusammenhang zwischen Object- und Bildneigung sich ergiebt, andererseits aber bereits aus Untersuchungen von Burmester bekannt ist, giebt es unter Umständen homocentrische Abbildung einer Objectebene durch ein Prisma. Alle diese Ebenen gehen natürlich durch die Kante des Prismas. Verschiebt man eine Objectebene aus dieser Stellung „parallel zu sich“, so bleiben die Bildebenen der Tangential- und Sagittalbüschel einander parallel, entfernen sich aber der Objectverschiebung proportional voneinander.

Im Folgenden soll nun die Frage behandelt werden, ob eine solche, durch Elementarbüschel mit parallelen Hauptstrahlen *homocentrisch abgebildete* Ebene *senkrecht* zu den abbildenden Büscheln stehen kann? Dieser Fall — die Aufrichtung eines zur optischen Axe geneigten, im übrigen corrigirten, ebenen, monochromatischen Objectfeldes — darf, wenn auch in den seltensten Fällen die Monochromasie und der hier angenommene parallele Hauptstrahlenverlauf (Lage der Eintrittspupille im Unendlichen) vorliegen wird, ein gewisses technisches Interesse in Anspruch nehmen.

Aus den Grundformeln folgt für $\operatorname{tg} \nu' = \operatorname{tg} \nu'' = 0$ und $\operatorname{tg} \mu' = \operatorname{tg} \mu''$ die Beziehung:

$$1 - n^2 \sin r_1 \sin r_2 \cos \overline{r_1 - r_2} - \cos^2 r_1 \cos^2 i_2 = 0,$$

oder nach einigen Umformungen:

$$1 + (n^2 - 1) \cos 2 r_1 = \frac{n^2}{2} (\sin 2 r_1 \sin 2 r_2 + 2 \cos 2 r_1 \cos 2 r_2).$$

Je nachdem man diese Gleichung nach r_2 oder r_1 ordnet, lassen sich für r_1 bez. r_2 Grenzwerte angeben. Im ersteren Falle erhält man:

$$\sin^2 2 r_2 (\sin^2 2 r_1 - T_1^2) + 4 \sin 2 r_2 \cos 2 r_2 \sin 2 r_1 \cos 2 r_1 + \cos^2 2 r_2 (4 \cos^2 2 r_1 - T_1'^2) = 0,$$

worin

$$\frac{T_1 n^2}{2} = 1 + (n^2 - 1) \cos 2 r_1 .$$

Soll die Gleichung reelle Wurzeln haben, so muss

$$\sin^2 2\,r_1 + 4\cos^2 2\,r_1 - T_1^2 \gtreqless 0$$

sein, woraus sich

$$\cos 2\,r_1 \gtreqless \frac{n^4 - 4}{8\,n^2 - 4 - n\,4}$$

ergiebt. Hierdurch wird der für einen gegebenen Brechungsexponenten mögliche *Minimalwert* von r_1, der mit $\bar{r}_1$ bezeichnet werden möge, festgelegt. Der zu ihm gehörige Wert von r_2 ($\bar{r}_2$) ergiebt sich aus:

$$\operatorname{tg} 2\,\bar{r}_2 = \frac{2\sqrt{n^2 - 1}\cdot\sqrt{4 - n^2}}{n^4 - 4},$$

und es besteht, wie man leicht nachweist, die Beziehung

$$\operatorname{tg} 2\,\bar{r}_1 = 2\operatorname{tg} 2\,\bar{r}_2 .$$

Eine Uebersicht über die auftretenden Werte von $\bar{r}_2$, $\bar{r}_1$ und $\bar{i}_1$ giebt die folgende kleine Tabelle:

n^2	2	3	4
$\operatorname{tg} 2\,\bar{r}_2$	∞	$\frac{\sqrt{24}}{5}$	0
$\cos 2\,\bar{r}_1$	0	$\frac{5}{11}$	1
$\cos \bar{i}_1$	0	$\frac{\sqrt{22}}{11}$	1

Aus ihr geht hervor, dass auch für relativ grosse Werte des Brechungsexponenten der Einfallswinkel des Strahles an der ersten Prismenfläche ziemlich bedeutend ist und deshalb für praktische Zwecke nur Gläser mit sehr hoher Brechung in Betracht kommen könnten.

Ordnet man die Gleichung

$$1 - n^2 \sin r_1 \sin r_2 \cos \overline{r_1 - r_2} - \cos^2 r_1 \cos^2 i_2 = 0$$

nicht nach r_2, sondern nach r_1 auf, so erhält man:

$$\sin^2 2 r_1 \left(\sin^2 2 r_2 - \frac{4}{n^4}\right) + 4 \sin 2 r_1 \cos 2 r_1 \sin 2 r_2 \,.\, T_2$$
$$+ 4 \cos^2 2 r_1 \left(T_2^2 - \frac{1}{n^4}\right) = 0,$$

worin

$$T_2 = \cos 2 r_2 - 1 + \frac{1}{n^2}\,.$$

Die Gleichung liefert die Bedingung:

$$\cos 2 r_2 \gtreqless \frac{1}{8}\left(5 - \frac{8}{n^2}\right),$$

also den für einen gegebenen Brechungsexponenten möglichen Minimalwert für r_2. Die zu diesem Minimalwerte r_2 gehörigen Werte von r_1 und i_1 (r_1 und i_1) ergeben sich aus:

$$\cos 2 r_1 = \frac{2 n^2 - 5}{3}$$

und

$$\sin i_1 = n \sqrt{\frac{4 - n^2}{3}};$$

eine Uebersicht liefert die folgende Tabelle:

n^2	2	3	4
$\cos 2 r_2$	$\frac{1}{3}$	$\frac{7}{9}$	1
$\cos 2 r_1$	$\left(-\frac{1}{3}\right)$	$\frac{1}{3}$	1
$\sin i_1$	$\left(\sqrt{\frac{4}{3}}\right)$	1	0

Wie man sieht, geht unter den vorliegenden Umständen erst von einem Brechungsexponenten $n = \sqrt{3}$ an Licht durch das Prisma, während im vorigen Falle, nämlich beim kleinsten Einfallswinkel, die Werte von $\sqrt{2}$ an für n zur Verfügung standen.

Wie im vorigen Falle ist — wenigstens für Brechungsexponenten zwischen 1 und 2 und für andere würde kein Lichtdurchtritt erfolgen — r_1 grösser als r_2. Will man also grosse Einfallswinkel vermeiden, so wird man den oben

an erster Stelle behandelten Fall wählen. Die zugehörige Objectneigung folgt aus:

$$tg\,\mu = -\frac{n^2 - 1}{n} \cdot \frac{\sin\alpha}{\cos r_2 \cos i_1}.$$

Man ersieht daraus, dass *kleine* Objectneigungen sich nur mit *kleinen* Prismenwinkeln corrigiren lassen, und diese verlangen, wie aus den früheren Tabellen hervorgeht, Brechungsexponenten in der Nähe von 2.

Jena, 20. Februar 1902.

(Eingegangen 21. Februar 1902.)

4. *Ueber den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen bei der Reflexion erleiden; von E. Gehrcke.*[1])

§ 1. Fallen Kathodenstrahlen auf einen Körper und ist V die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Körper, i die in der Secunde durch die Kathodenstrahlen geförderte Elektricitätsmenge, alles in absolutem elektromagnetischem Maass, so wird der Körper in der Secunde von einer Energiemenge iV Erg getroffen. Wird die ganze Energie vom Körper absorbirt und in ihm in Wärme verwandelt, so muss die pro Secunde zugeführte Wärmemenge $Q = iV$ Erg sein. Falls ein Teil der Kathodenstrahlen reflectirt wird, ohne dass die Geschwindigkeit der Corpuskeln bei der Reflexion eine Aenderung erfährt, so bleibt diese Gleichung bestehen, wenn man unter i die an den Körper abgegebene Elektricitätsmenge versteht. Erleiden aber bei der Reflexion die Corpuskeln oder ein Teil derselben einen Geschwindigkeitsverlust, ohne jedoch an Ladung einzubüssen, dann wird durch diese Corpuskeln dem Körper zwar Wärme, aber keine Elektricität zugeführt, und in diesem Falle muss notwendig $Q > iV$ sein.

Hr. Cady[2]) fand für den Quotienten iV/Q Werte, welche zwischen 0,80 und 0,86 liegen; dies würde also für einen Verlust der Geschwindigkeit der Corpuskeln bei der Reflexion sprechen. Ist dies wirklich der Fall, dann muss die magnetische Ablenkbarkeit der reflectirten Kathodenstrahlen direct diesen Geschwindigkeitsverlust erkennen lassen, nämlich ein von den reflectirten Kathodenstrahlen erzeugter Fluorescenzfleck durch den Magneten stärker abgelenkt werden als ein von den directen Strahlen erzeugter. Hr. Merritt[3]) hat diesen Fall experimentell untersucht, doch kam er zu dem Schlusse,

1) Zum Teil Auszug aus der Berliner Dissertation 1901; vgl. ferner Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 461—467. 1901.

2) W. Cady, Ann. d. Phys. 1. p. 678. 1900.

3) E. Merritt, Phys. Rev. 7. p. 217. 1898.

dass der genannte Effect nicht besteht; die reflectirten Kathodenstrahlen zeigten ein in keiner Weise von den directen verschiedenes Verhalten.

Die Versuche von Merritt sind indessen in mehrfacher Hinsicht wenig beweisend, und es erschien in Anbetracht der Bedeutung der vorliegenden Frage wünschenswert, diese Versuche nachzuprüfen. Auf die Anregung von Hrn. Prof. Warburg habe ich die Arbeit übernommen und konnte in der That nachweisen, dass die Corpuskeln bei der Reflexion einen Geschwindigkeitsverlust erfahren.

§ 2. Zuerst wiederholte ich den von Merritt l. c. angegebenen Versuch und beobachtete in der That im Grossen und Ganzen dasselbe wie dieser. Doch wurde im Verlauf der Vorversuche folgendes festgestellt:

1. Wenn man, wie dies Merritt durchweg gethan hat, mit einem Inductionsapparat arbeitet, so erhält man immer mehr oder weniger flackernde Bilder und es erscheint bei der Ablenkung auch der von den directen Strahlen herrührende Fluorescenzfleck verzerrt und zitternd. Infolge des vom Inductorium gelieferten variablen Potentiales entsteht auch bei der Ablenkung des directen Fleckes ein „Spectrum"[1]), dessen Ausdehnung und Stabilität von der Plötzlichkeit und Regelmässigkeit der Unterbrechungen im primären Stromkreis des Inductoriums abhängig ist. Es erschien hiernach notwendig, auf die Anwendung des bequemen Inductoriums zu verzichten und statt dessen einen, z. B. von einer Influenzmaschine gelieferten, constanten Strom zu benutzen, bei welchem die genannten störenden Nebenerscheinungen fortfallen.

2. Wegen der diffusen Reflexion ist der von den reflectirten Strahlen herrührende Fluorescenzfleck stark an den Rändern verwaschen. Dieser Umstand ist schon von Hrn. Cady vermutet worden[2]), wird aber von Hrn. Merritt nicht erwähnt.

3. Die Helligkeit der Fluorescenzflecke nimmt ausser mit der Grösse des Strahlendurchmessers auch mit dem Potential zu. Der von reflectirten Strahlen herrührende Fluorescenz-

1) Vgl. K. Birkeland, Compt. rend. 123. p. 492. 1896.
2) W. Cady, l. c. p. 698.

fleck ist beträchtlich lichtschwächer als der directe und wird erst bei bedeutend niedrigerem Gasdruck sichtbar als dieser.

Hiernach versuchte ich zunächst, die beobachteten Erscheinungen intensiver zu bekommen. Ich ersetzte die Glaswand durch eine besser fluorescirende Substanz; Pentadecylparatolylketon, welches von Lenard[1]) benutzt wurde und diesem so gute Dienste geleistet hat, erwies sich hier als ungeeignet, da dieser Körper von den intensiven Kathodenstrahlen zersetzt wurde. Ich fand dann im Calciumwolframat[2]) ein passendes Fluorescenzmittel.

Ferner suchte ich durch Anwendung von zwei an Stelle eines Diaphragmas die Schärfe des reflectirten Fleckes zu verbessern. Dies wurde auch sichtlich erreicht, aber es zeigte sich jetzt, dass die Kraftlinien des ablenkenden Magneten in dem Raume zwischen beiden Diaphragmen eine störende Wirkung ausübten, indem sie, je nach den Umständen, entweder den Fluorescenzfleck schmaler machten oder aber verbreiterten. Man sieht leicht ein, dass diese Effecte zu stande kommen müssen, wenn entweder das Kraftfeld so stark ist, dass der durch das erste Diaphragma streichende Kathodenstrahl bereits vor dem Erreichen des zweiten Diaphragmas so weit zur Seite gebogen ist, dass nur ein sehr schmaler Streifen des Strahlenbündels noch den Fluorescenzschirm erreichen kann; oder aber wenn das Kraftfeld von geringer Stärke ist und die Grenzstrahlen des kegelförmigen Strahlenbündels in der Weise gekrümmt werden, dass die Projection des so deformirten Strahlenkegels auf die Ebene des Fluorescenzschirmes eine grössere wird als im Falle des geradlinigen, unabgelenkten Strahlenbündels. Es erweist sich hiernach als notwendig, ein Magnetfeld vor und zwischen den Diaphragmen nach Möglichkeit auszuschliessen und an Stelle eines permanenten Magneten lieber zwei von einem Strom umflossene Spulen anzuwenden, welche nur in dem Raume um ihre Axe herum ein merkliches Magnetfeld besitzen.

Indes wurde auch nach Beseitigung der genannten Uebelstände eine wesentliche Förderung der zu behandelnden Frage

1) Ph. Lenard, Wied. Ann. **56.** p. 260. 1895.

2) Es ist dies die fluorescirende Substanz in den neueren Braun'schen Röhren.

nicht erzielt. Die Versuche zeigten nur, dass der Unterschied in der Ablenkbarkeit der directen und reflectirten Strahlen, wenn er existirt, gerade kein sehr augenfälliger ist, — dies geht ja auch aus der Arbeit von Merritt hervor. Die ganze Versuchsanordnung hatte vor allem den Nachteil, dass der directe und der reflectirte Strahl nur zeitlich nacheinander untersucht werden konnten, da dieselben ja aufeinander senkrecht stehen. Aus diesem Grunde wurde die Merritt'sche Anordnung verlassen und versucht, eine gleichzeitige Ablenkung beider Strahlen zu ermöglichen, indem sie in dieselbe Richtung nebeneinander gelegt wurden.

§ 3. Es liegt am nächsten, diese Absicht durch doppelte Reflexion zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, dass durch die zweimalige Reflexion die Strahlen so geschwächt wurden, dass sie keinen deutlichen Fluorescenzfleck mehr hervorbringen konnten, trotzdem das günstigste Vacuum und die stärksten Entladungen eines Ruhmkorff's grösserer Construction angewendet wurden. Auch diese Versuchsanordnung musste also verlassen werden.

Statt durch doppelte Reflexion kann man auch dadurch die beiden Strahlenbündel in dieselbe Richtung bekommen, dass man an Stelle einer Kathode zwei Kathoden anwendet. Dies wird an folgendem Entladungsrohr deutlich, welches zum Ziele führte und dessen endgültige Construction folgende ist (vgl. Fig. 1):

Die Kathode K_1 ist eine kreisrunde Kupferscheibe vom Durchmesser 0,9 cm, deren Zuleitung durch Glasrohr geschützt und in einen abnehmbaren Schliff luftdicht mit Siegellack eingekittet ist. K_2 ist eine Hohlspiegelkathode aus Aluminium von 2,6 cm Durchmesser, ähnlich wie K_1 nach hinten geschützt durch Glasteller und Glasrohr und in einen entsprechend weiten Schliff eingekittet. K_1 und K_2 sind untereinander und mit dem negativen Pol einer 20plattigen Influenzmaschine verbunden, durch welche sie auf nahezu constantem Potential gehalten werden. (Die Schwankungen betragen bis 100 Volt.) Der positive Pol der Maschine ist zur Erde abgeleitet. Der Reflector R wird an einem Aluminiumstreifen angehängt, der am Diaphragma D, einer zur Erde abgeleiteten messingenen Trommel (Durchmesser und Länge etwa 8 cm), befestigt ist.

Die Endflächen des Diaphragmas tragen nebeneinander je zwei horizontale, rechteckige Spalte, o_1, o_2, o'_1, o'_2. Die Dimensionen dieser Spalte sind:

o_1 . . .	1,5 × 5 mm
o_2 . . .	2 × 5 „
o'_1 . . .	1,5 × 15 „
o'_2 . . .	2 × 20 „

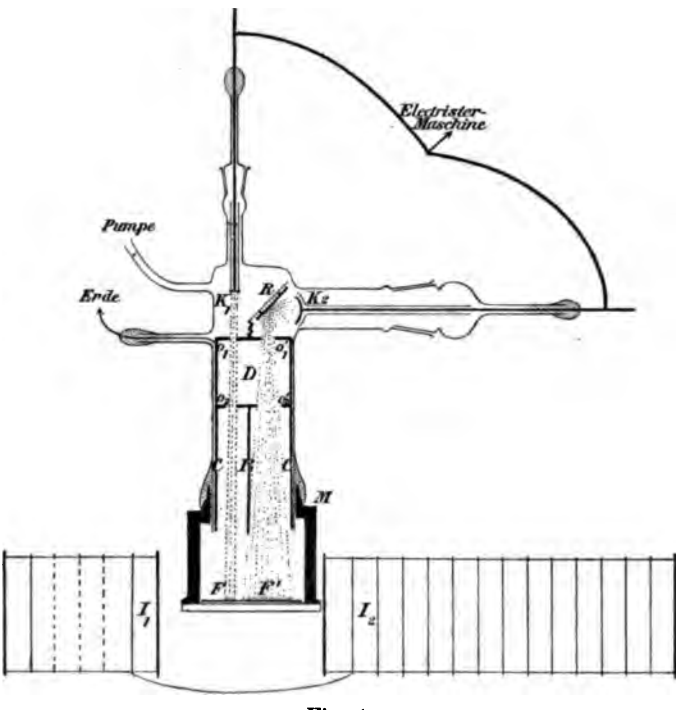


Fig. 1.

C ist ein Zinkblechcylinder, in welchem ein verticaler Blechstreifen *B*, etwas seitlich zur Axe, angelötet ist. Alle Metallstücke *C*, *D*, *R* sind untereinander verbunden und zur Erde abgeleitet, dienen somit als Anode. Jede der Kathoden K_1 und K_2 sendet Kathodenstrahlen aus; die einen, von K_1, fallen direct durch die Spalte o_1 und o_2 des Diaphragmas, die anderen, von K_2, treffen erst auf *R* und durchdringen nach der Reflexion die Spalte o'_1 und o'_2.

Um die beiden von K_1 und K_2 herkommenden Kathodenstrahlbündel möglichst stark ablenken zu können, ist das Entladungsrohr an einen Kasten M aus Messingrotguss angesetzt. Derselbe hat, um dem Luftdruck genügend Widerstand zu leisten, eine Wandstärke von 1 cm und ist 19 cm hoch, 12,5 cm breit, 9,3 cm tief. An der Rückwand befindet sich ein Loch, in welches das Entladungsrohr eingesetzt und mit Siegellack luftdicht aufgekittet ist. Die Vorderwand von M bildet eine Spiegelglasplatte, die mit Chattertonasphaltkitt luftdicht aufgesetzt ist; zwischen dieser Glasplatte und dem glattgeschliffenen Rand des Messingkastens liegt noch eine weiche Packung von Isolirband.[1]) Die Fluorescenzflecke entstehen auf einem Schirm aus Seidenpapier, das mit hartem Fett und Calciumsulfid[2]) als Fluorescenzmittel eingerieben ist. Der Schirm ist an eine dünne Glasplatte geklebt, und mit horizontalen Linien, in 1 cm Abstand voneinander, durchzogen. In den Kasten M sind noch zwei flache, mit Phosphorpentoxyd gefüllte Porzellanschälchen gesetzt, welche zum Trockenhalten des hohen Vacuums dienen.

Die Fluorescenzflecke F und F' werden durch die beiden völlig gleichen Inductionsspulen J_1 und J_2 in verticaler Richtung abgelenkt. Es sind dies die von Hrn. Simon[3]) construirten und ausführlich beschriebenen Spulen. Diese bilden je eine einfache, um einen Zinkblechcylinder gewickelte Lage von Kupferdraht und enthalten keinen Eisenkern; sie sind so ge-

---

1) Dieses weiche Zwischenlager erwies sich als nützlich, weil der äussere Luftdruck die Glasplatte so stark an den Kasten andrückte, dass der Chattertonkitt dazwischen herausgepresst wurde und Glas und Metall direct aufeinander zu liegen kamen; da der Rand nicht ganz genau eben geschliffen war, so wurden dann 1,3 cm dicke Spiegelglasplatten durchgebogen und zertrümmert. — Ich versuchte erst statt des Messingkastens mit einem parallelepipedischen Glastrog zum Ziele zu kommen, doch ohne Erfolg, da der Luftdruck alles zerstörte. Ueber die Technik derartiger luftverdünnter Räume vgl. auch H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 260ff. 1883.

2) Calciumsulfid besitzt eine noch grössere Fluorescenzhelligkeit als Calciumwolframat. Wegen des Nachleuchtens, welches ein auf Calciumsulfid erzeugter Fluorescenzfleck nach dem Aufhören der Bestrahlung zeigt, ist indessen für manche Zwecke das von merklicher Phosphorescenz freie Calciumwolframat geeigneter. Versuche mit dem letzteren Fluorescenzmittel und mit einer einfacheren, aber weniger leistungsfähigen Anordnung sind in der Dissertation beschrieben.

3) S. Simon, Wied. Ann. **69.** p. 595. 1899.

:t, dass die nicht genau in der Axe des Entladungsrohres
ende Mitte der Fluorescenzflecke von jeder Spule gleich
; entfernt ist.

Als Stromquelle dient die städtische Centrale; ein vor-
gter Widerstand erlaubt die Stromstärke und damit die
netische Feldstärke passend zu verändern. So können
ır diesen Verhältnissen die beiden Fluorescenzflecke F

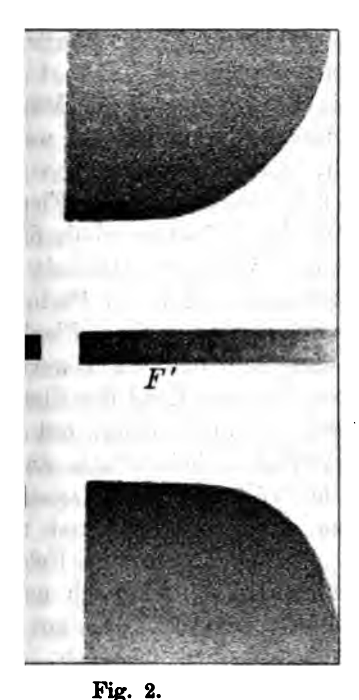


Fig. 2.

), Potential 13000 Volt.

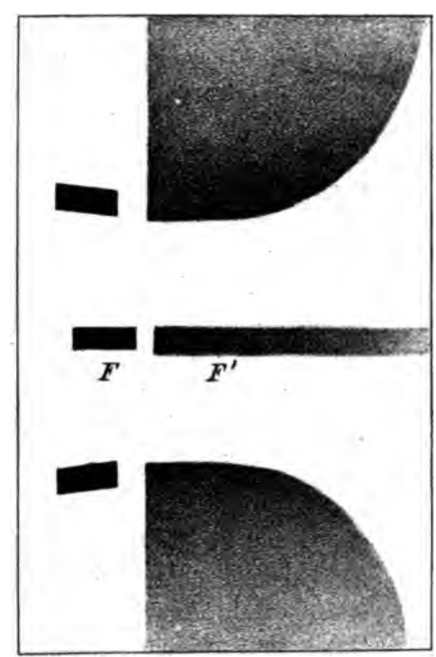


Fig. 3.

(Pt), Potential 13000 Volt.

F' um den bedeutenden Betrag von 7 cm aus der Mittel-
, vertical nach oben und, durch Stromwenden, nach unten,
ılenkt werden.

§ 4. Als Reflectoren wurden nacheinander benutzt: Magne-
ı, Platin, Kupfer, Aluminium, Kohle. Figg. 2 und 3 veran-
ulichen das Verhalten der Fluorescenzflecke bei der Erregung
Magnetfeldes in den Spulen J_1 und J_2. Man erkennt in
Mitte die beiden Flecke in der unabgelenkten Lage, links

den directen *F*, rechts den von reflectirten Strahlen herrührenden *F'*. Der letztere ist, der diffusen Reflexion entsprechend[1]), breiter als *F* und, der bedeutenderen Spaltlänge entsprechend, länger als *F* (vgl. die Dimensionen der Spalte p. 85). *F'* ist an den Rändern verwaschen und nur links scharf begrenzt; diese einseitige scharfe Begrenzung wird von der in den Zinkcylinder *C* (vgl. Fig. 1 p. 85) eingesetzten Mittelwand *B* hervorgerufen, welche einen Teil der diffus verlaufenden reflectirten Kathodenstrahlen vor dem Auftreffen auf den Fluorescenzschirm scharf abschneidet. Erregt man durch Schliessen des Stromes in den Spulen *J* ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien also horizontal verlaufen, so werden beide Fluorescenzflecke zugleich, entweder nach oben oder nach unten, abgelenkt. Dabei zeigt sich, dass der Fleck *F* keine wesentliche Verbreiterung erfährt, *F'* aber erhält die in der Zeichnung dargestellte bedeutend veränderte Gestalt.

Fig. 2 bezieht sich auf Magnesium, Fig. 3 auf Platin als Reflector. In beiden Fällen wird der reflectirte Fleck *F'* durch das Magnetfeld etwa in dieselbe Höhe wie *F* gerückt, aber nach aussen zu einem breiten, bis zum Rand des Fluorescenzschirmes verlaufenden Lichtschweif ausgezogen, mit dem Unterschied, dass die maximale Helligkeit beim Platin an den inneren Rändern concentrirt bleibt, während beim Magnesium der Uebergang von stärkerer zu geringerer Helligkeit mehr in continuirlicher Weise erfolgt. — Das magnetische Feld ist nicht genau homogen; daher rührt die seitlich nach aussen stattfindende Ausbiegung der Fluorescenzflecke. Dieser Umstand thut indes den Beobachtungen keinen Abbruch, denn das Magnetfeld ist zu einer durch den Zwischenraum von *F* und *F'* gelegten Verticalebene hinreichend symmetrisch.

Kupfer, Aluminium und Kohle zeigen ein ähnliches Verhalten wie Magnesium und Platin und ordnen sich, was die Helligkeitsverteilung im „magnetischen Spectrum" anbetrifft, zwischen letztere beiden Körper. Kupfer und Aluminium, die ein so verschiedenes Reflexionsvermögen[2]) besitzen, lassen hier nur einen sehr geringen Unterschied bemerken, doch scheint

1) Vgl. H. Starke, Wied. Ann. **66.** p. 49. 1898.
2) Vgl. H. Starke, l. c.

das Kupfer dem Platin näher zu stehen als das Aluminium. Kohle (in Form eines Plättchens, das aus einer Bogenlampenelektrode geschnitten war) steht zwischen Aluminium und Magnesium, und zwar dem letzteren näher. — Es mag noch bemerkt werden, dass alle Reflectoren gute Leiter und zur Erde abgeleitet waren. — Wenn das Rohr längere Zeit benutzt war und sich auf der Innenwand ein leitender Beschlag gebildet hatte, so stellten sich oscillirende Entladungen ein; diese gaben sich dadurch kund, dass sowohl das Elektrometer grössere Schwankungen ausführte, als auch besonders durch den Umstand, dass auch der directe Fleck F bei der Ablenkung zu einem langen, meist ziemlich gleichmässig hellen Lichtband ausgezogen wurde. Es blieb dann nichts weiter übrig, als den ganzen Apparat auseinander zu nehmen und den störenden Beschlag der Wände durch Säure zu entfernen.

Um etwas Objectives in Händen zu haben, versuchte ich noch, die Fluorescenzflecke zu photographiren. Wenn auch ein Teil der Photographien trotz der nicht ganz leicht zu bewerkstelligenden Aufnahme gelungen ist, so kann doch auf ein Reproduction an dieser Stelle verzichtet werden.[1]) Die Photographien zeigen ebenfalls sowohl die Verbreiterung der Fluorescenzflecke wie die Unterschiede der Spectra für verschiedene Reflectoren, sie geben aber nur die sehr hellen Teile der Fluorescenzflecke deutlich wieder, sodass die Zeichnungen Figg. 2 und 3 die wirklichen Verhältnisse besser erkennen lassen.

Die beschriebenen Erscheinungen wurden innerhalb des Intervalles von ca. 3000 bis ca. 13000 Volt wahrgenommen und sind um so deutlicher, je höher das Entladungspotential ist. Die Verbreiterung der Fluorescenzflecke lässt darauf schliessen, dass der Geschwindigkeitsverlust, den die Corpuskeln bei der Reflexion erleiden, bis etwa zur Hälfte des anfänglichen Wertes gehen kann. Es ist zu erwarten, dass manche Corpuskeln einen noch bedeutenderen Geschwindigkeitsverlust erfahren werden; diese sind aber wegen ihrer geringeren Fähigkeit, Fluorescenz zu erregen, schwerer nachweisbar.

---

1) Eine solche Reproduction der Photographien enthält die Mitteilung in den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin l. c.

§ 5. Seit dem Abschluss dieser Untersuchung sind Arbeiten von Hrn. Wehnelt[1]) und von Hrn. Goldstein[2]) erschienen, nach deren Ergebnissen man möglicherweise einen Einwurf gegen meine Versuche erheben könnte. Dieser Einwurf würde darin bestehen, dass die beiden Kathoden, welche mir die directen und die reflectirten Strahlen lieferten, einmal nicht einander gleich waren — die eine war eine kleine ebene, die andere eine grössere Hohlspiegelkathode, und dass ferner die letztere, welche die reflectirten Strahlen erzeugte, der Glaswand des Entladungrohres ziemlich nahe war (vgl. Fig. 1). Hr. Wehnelt wies sowohl einen Einfluss der Gestalt der Kathode auf die Form des Kathodenstrahlenbündels wie auch der Glaswände auf die Potentialverteilung nach, und Hr. Goldstein fand „unsichtbare Kathodenstrahlen", welche unter der Einwirkung von der Kathode benachbarten Glaswänden zu stande kommen und von dem gewöhnlich beobachteten Kathodenstrahlenbündel zu unterscheiden sind. So könnte man meinen, dass die von mir benutzten reflectirten Strahlen von vornherein nicht homogen waren und Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten enthielten, welche ihr Dasein eben den genannten Nebenumständen verdanken könnten.

Obwohl sich gegen einen solchen Einwurf sogleich das von mir beobachtete specifische Verhalten der einzelnen Reflectoren anführen liesse, welches kaum anders als durch einen Effect beim Reflexionsvorgang selbst zu erklären sein dürfte, so ist andererseits doch eine Versuchsanordnung mit möglichst klaren und durchsichtigen Bedingungen dringend erwünscht. Da ausserdem neuerdings von Hrn. Seitz[3]) die magnetische Ablenkbarkeit der durch ein dünnes Metallblättchen hindurchgegangenen Kathodenstrahlen untersucht worden ist, ohne dass es diesem gelungen wäre, einen Geschwindigkeitsverlust wahrzunehmen, so habe ich auf den Vorschlag von Hrn. Prof. Warburg mit einer einwandfreieren Versuchsanordnung wenigstens einen meiner früheren Versuche wiederholt.

---

1) A. Wehnelt, Physik. Zeitschr. 2. p. 334—349 u. p. 518—527. 1901.

2) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 192—203. 1901.

3) W. Seitz, Ann. d. Phys. 6. p. 1—33. 1901.

Die neue Anordnung bestand kurz in Folgendem (vgl. Fig. 4): Die beiden Kathoden K_1 und K_2 sind beides Hohlspiegelkathoden von 2 cm Durchmesser und genau gleich gearbeitet; die Zuleitungen und Rückseiten sind wieder durch Glasrohr mit Glasteller geschützt. Ferner ist das Entladungsrohr (Durchmesser 8 cm) zu einer Kugel von 15 cm Durchmesser aufgeblasen; jede Kathode ist jetzt mehr als 2 cm von den Wänden

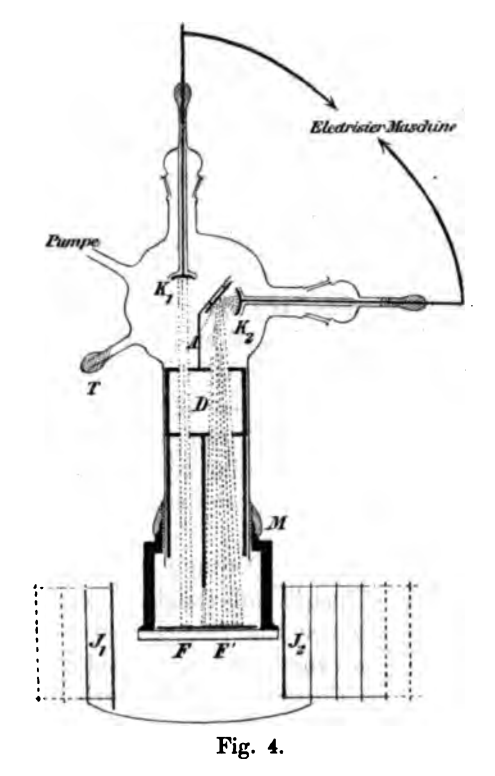


Fig. 4.

entfernt. Im übrigen ist die Anordnung ganz analog derjenigen in Fig. 1, nur ist das den Reflector tragende Aluminiumblech A jetzt länger als früher, sodass die Diaphragmentrommel D weiter von ihm entfernt ist. — Der für die Anode bestimmte Tubus T ist überflüssig und einfach mit Siegellack zugekittet, da sämtliche Metallteile ausser K_1 und K_2 untereinander und mit dem Messingkasten M leitend verbunden sind; an letzteren ist die Erdleitung als Anode angelegt. Zur

Uebersicht über die Dimensionen des Apparates mag bemerkt werden, dass die Entfernung $K_1 F$ 39 cm beträgt.

Mit dieser Anordnung fand ich mit Magnesium als Reflector und bei Entladungspotentialen bis ca. 6000 Volt genau dieselben Resultate wie früher. Wurde K_1 mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden, so erzeugte das magnetische Feld der Spulen J wieder das früher beschriebene Spectrum des Fluorescenzfleckes F'; wurde die Verbindung mit K_2 aufgehoben und K_1 zur Kathode gemacht, so wurde der Fleck F abgelenkt, aber nicht verbreitert. Beide Kathoden untereinander verbunden gaben keine genügende Intensität des reflectirten Fleckes F'; auch in meinen früheren Versuchen wurde F' besonders hell und das Spectrum recht schön, wenn K_2 allein als Kathode diente.

Damit glaube ich endgültig den Beweis für einen Geschwindigkeitsverlust bei der Reflexion erbracht zu haben. Dass derselbe nicht schon von anderen Beobachtern gefunden wurde, hat wohl seinen Grund in verschiedenen Umständen. Eine bedeutende magnetische Ablenkung und ein sehr gutes Fluorescenzmittel sind Bedingung für das Gelingen des Versuches; andererseits ist ein reines Phänomen notwendig an constantes Entladungspotential gebunden, und dieser Umstand erheischt die Vermeidung des sonst vielfach angewandten Inductionsapparates.

§ 6. Was endlich die Deutung der Beobachtungen im einzelnen durch die Theorie anbelangt, so scheint diese nicht schwer zu sein. Nach der Entdeckung von H. Hertz werden dünne Metallblättchen von Kathodenstrahlen durchdrungen. Daraus folgt, dass die Corpuskeln sich innerhalb eines Metalles bewegen können, ohne ihre Ladungen zu verlieren. Macht man nunmehr die Annahme, dass die Corpuskeln auch im Innern Reflexion erleiden können und dass der Geschwindigkeitsverlust einer einzelnen Corpuskel mit der Anzahl der Zusammenstösse an den Teilchen des Reflectors wächst, so kommt man zu dem Schluss, dass das aus einem homogenen Kathodenstrahlenbündel durch Reflexion entstehende Strahlenbündel aus unzählig vielen Strahlengattungen besteht, deren Geschwindigkeiten zwischen Null und der vor der Reflexion vorhandenen liegen. Dabei wird ein stark absorbirender Körper,

wie Platin, weniger Corpuskeln wieder aus seinem Innern hergeben als ein schwächer absorbirender Körper, wie Magnesium, sodass das Spectrum des Magnesiums einen sanfteren Uebergang von hell in dunkel zeigen wird als das des Platins. Auf diese Weise finden die beobachteten Erscheinungen ihre einfache Deutung.[1]

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. E. Warburg, für die Anregung zu dieser Untersuchung und das lebendige Interesse an derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Hrn. Privatdocent Dr. Starke, der mich vielfach mit sachkundigem Rat unterstützt hat, bin ich zu Dank verpflichtet.

Berlin, Physik. Institut der Universität, Februar 1902.

1) Nach dieser Darlegung ist zu erwarten, dass die Kathodenstrahlen auch beim Durchdringen eines dünnen Metallblättchens oder irgend eines anderen wägbaren Körpers an Geschwindigkeit verlieren; hiervon findet sich eine Andeutung bei J. J. Thomson, Die Entladung der Elektricität durch Gase; deutsche Uebersetzung von Ewers, p. 111. 1900; vgl. auch die auf p. 18 meiner Dissertation angeführte Beobachtung.

(Eingegangen 26. Februar 1902.)

5. *Ueber den Einfluss der Lichtbrechung auf Beobachtungen an Geissler'schen Röhren; von E. Goldstein.*

(Aus den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vom 24. Januar 1902.)

Die nachfolgenden sehr einfachen Versuche, die ich vor 22 Jahren im Helmholtz'schen Laboratorium angestellt habe, gestatte ich mir jetzt mitzuteilen, weil sie zur Beseitigung einer Schwierigkeit geeignet erscheinen, die mehreren Beobachtern in neuester Zeit entgegengetreten ist, und weil mit ihrer Hülfe eine leichte Unterscheidung von Canalstrahlen und gewöhnlichen Kathodenstrahlen möglich ist, die anscheinend ebenfalls bisweilen auf Schwierigkeiten gestossen ist.

Verschiedene neuere Beobachter[1]) haben es schwer gefunden, zu bestimmen, ob gewisse von ihnen bemerkte Leuchterscheinungen bei Entladungen in evacuirten Glasgefässen ein Leuchten einer dünnen Wandschicht des Gases oder ein Leuchten der Innenwand des Glases darstellen. Daher möchte ich auf ein sehr einfaches Kriterium aufmerksam machen, das wenigstens bei allen bisher üblichen Gefässformen diese Unterscheidung mit einem Blick gestattet: Wenn in einem Entladungsrohr gasförmige Teilchen leuchten (gleichviel ob im Entladungsschlage selbst oder durch phosphorescirendes Nachleuchten), so erblickt man den Umriss des Leuchtens, wie zu erwarten, im Innern des Rohres. Leuchtet aber die *innere Glas*wand (z. B. durch Phosphorescenz), so erscheint dem Auge statt ihrer die *Aussenwand* leuchtend. Bei den zahllosen

---

1) Vgl. z. B. P. Lewis, Ann. d. Phys. 2. p. 459. 1900; Burke, Phil. Mag. (6) 1. 1901.

Versuchen, die namentlich in den letzten Jahren über Entladungen in hohen Vacuis angestellt wurden, scheint dies nicht bemerkt worden zu sein. Unter ganz speciellen Versuchsbedingungen hat ein einziger Beobachter die Erscheinung wahrgenommen, sie aber irrtümlich auf diese speciellen Bedingungen bezogen und sie aus ihnen zu erklären gesucht. Dies ist Hr. E. Wiedemann, der im Jahre 1880 schreibt[1]): „Leitet man durch ein Entladungsrohr von grosser Wanddicke den positiven Strom einer Holtz'schen Maschine, schaltet in den Stromkreis eine Funkenstrecke, sodass die Entladungen in einem solchen Rhythmus erfolgen, dass sie im Rohre durch die Finger aus ihrer Bahn abgelenkt werden, so tritt an der Innenseite des Rohres nur ein schwaches, an der *Aussenseite* dagegen ein sehr helles grünes Phosphorescenzlicht auf. . . . Das Phosphorescenzlicht zeigt sich indess nicht stets hauptsächlich an der Aussenfläche der Glasröhren, sondern nur bei Röhren von grösseren Weiten; bei engen, besonders Capillarröhren dagegen leuchtet nur die Innenwand." Dass bei den weiten Röhren die Aussenwand leuchtet, soll nun damit zusammenhängen, dass bei weiten Röhren die Entladung durch den Finger an die Glaswand gedrückt wird, während sie bei den engen durch einen dunkeln Raum von der Wand getrennt bleibt, „und nun wohl in diesem die Vorgänge in derselben Weise sich abspielen, wie in jenem innerhalb der Glaswand, sodass die äussere Seite dieses dunkeln Raumes der äusseren Seite der Glasröhre entspricht".

Zunächst bemerke ich, dass das Auftreten von Aussenlicht an der Glaswand durchaus nicht an die von Wiedemann angegebenen Versuchsbedingungen gebunden ist, sondern dass ganz allgemein, so oft die *Innenwand* des Glases zum Leuchten erregt wird, gleichviel ob durch positives Licht oder durch Kathodenstrahlen, mit oder ohne Funkeneinschaltung, mit oder ohne Annäherung eines ableitenden und ablenkenden Körpers, die *Aussenwand*, in den weiterhin zu definirenden Grenzen, leuchtend erscheint. Da das kräftigste Phosphorescenzlicht durch Kathodenstrahlen verursacht wird, so benutzt man am besten die letzteren zur Anstellung der weiterhin zu erwähnen-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 9. p. 159. 1880.

den Versuche, indem man beispielsweise das Leuchten der cylindrischen Gefässwand um eine in der Rohraxe liegende Drahtkathode beobachtet.

Die ganze Erscheinung des Leuchtens der Aussenwand beruht nun aber lediglich auf einer *optischen Täuschung*. Den Eindruck, dass dem so sei, hatte ich beim ersten Lesen der Wiedemann'schen Arbeit, und da ich vermutete, dass die Täuschung irgendwie mit totaler Reflexion der Lichtstrahlen zusammenhinge, tauchte ich ein scheinbar aussen leuchtendes Entladungsrohr in Schwefelkohlenstoff, weil an der Grenze eines stärker als Glas brechenden Mediums keine totale Reflexion mehr zu stande kommen kann. In der That erschien die Aussenwand der Röhre dann wieder nichtleuchtend, und das Phosphorescenzlicht war ins Innere des Rohres versetzt.

Helmholtz, in dessen Laboratorium ich damals (1880) arbeitete und dem ich meine Auffassung der Wiedemann'schen Beobachtung mitteilte, gab mir sogleich die genauere Erklärung, etwa in folgender Form:

Ob die Aussenwand für leuchtend gehalten wird oder nicht, hängt von dem Wege ab, den das Licht der phosphorescirenden Innenwand bis zum Auge zurücklegt. Tritt das Licht streifend zur Aussenwand aus, so wird die Aussenwand als Lichtquelle angesehen. Dabei verläuft der streifend austretende Strahl im Innern der Wandung stets unter dem Grenzwinkel der totalen Reflexion.

Man braucht die Helmholtz'sche Erklärung nur noch in eine Formel umzusetzen, um das Phänomen auch quantitativ verfolgen zu können.

In der That, verfolgt man den ins Auge gelangenden, zur äusseren Rohrwand tangentialen Strahl rückwärts ins Innere, so sind drei Fälle möglich, entweder dass der innen unter dem Grenzwinkel der totalen Reflexion verlaufende Strahl die leuchtende Innenwand streifend trifft, oder dass er dieselbe schneidet, oder dass er an ihr, ohne sie zu treffen, vorübergeht.

Im ersten Falle ist, wenn (Fig. 1a) ϱ den Radius des Röhrenlumens, d die Dicke der Glaswand bedeutet,

$$\frac{\varrho}{\varrho + d} = \sin x .$$

Da x aber der Grenzwinkel der totalen Reflexion ist, so ist

$$\sin x = \frac{1}{n},$$

wenn n der Brechungsexponent des Glases ist. Demnach ist $d = \varrho(n - 1)$.

Im zweiten Falle, wo d kleiner, der Winkel x also grösser ist als im ersten, kann der von der leuchtenden Innenwand tangential ausgehende Strahl an der Aussenwand nicht mehr austreten, sondern wird total reflectirt. Dann existirt aber immer ein Strahl von einer anderen Stelle der phosphorescirenden Innenwand, der bei s unter dem Grenzwinkel auftrifft, also aussen tangential in der Richtung $s\,s_1$ verläuft.

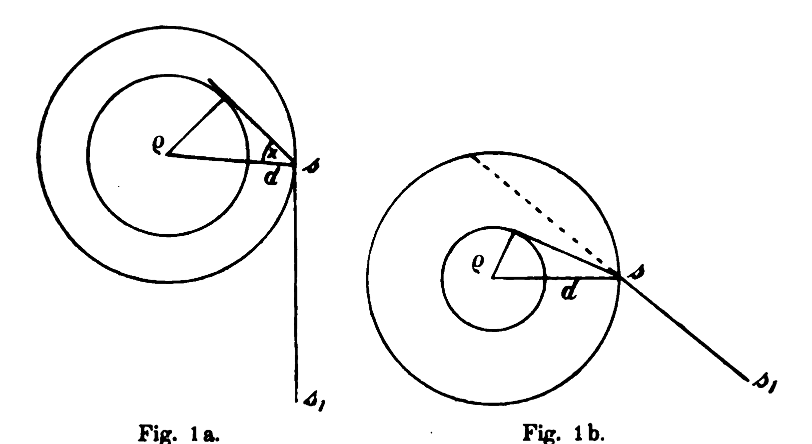


Fig. 1a. Fig. 1b.

Der Anschein des Leuchtens der Aussenwand besteht also, solange $d \gtreqless \varrho(n - 1)$ und da n für Röhrenglas sehr nahe 1,5 ist, so folgt, dass die beschriebene Erscheinung sich darbieten muss, solange die Wanddicke höchstens gleich $\varrho/2$, also höchstens gleich dem vierten Teil der lichten Rohrweite ist.

Ist die Wand dicker, tritt also der dritte Fall ein, so trifft (Fig. 1b) das Phosphorescenzlicht bei s stets unter kleineren Winkeln als der Grenzwinkel auf, das Licht tritt schräg aus, das Auge verlegt den Umriss des Leuchtens wieder in die Richtung des austretenden Strahles, daher diesmal an eine Stelle zwischen der Innen- und der Aussenwand.

Die Beziehung $d \gtreqless \varrho / 2$ zeigt zunächst, dass das (scheinbare) Leuchten der Aussenwand keineswegs, wie die Wiedemann'sche Arbeit annimmt, auf weite Röhren beschränkt ist, sondern dass es lediglich auf das Verhältnis von Wanddicke zur lichten Weite ankommt. An und für sich kann die Erscheinung auch an engen Röhren auftreten und an beliebig weiten Röhren fehlen. Dass man sie an den für Entladungsgefässen gemeinhin verarbeiteten weiten Röhren stets wahrnimmt, liegt nur daran, dass diese weiten Röhren aus praktischen Gründen stets relativ schwachwandig sind. Umgekehrt werden Capillarröhren, die als Teile von Entladungsgefässen dienen, im Verhältnis zur lichten Weite sehr dickwandig gewählt, weil sie sonst leicht abbrechen würden. Da alsdann $d > (\varrho / 2)$ ist, so liegt bei solchen Capillarröhren das Leuchten im Innern.

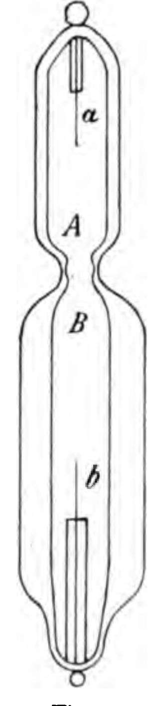


Fig. 2.

Man begreift auch, dass das Leuchten nicht einfach entweder an der Aussenwand oder an der Innenwand erscheint, sondern wenn die Wanddicke über den Wert $\varrho / 2$ successiv wächst, so wandert der scheinbare Umriss des Phosphorescenzlichtes successiv mehr und mehr von der Aussenwand der Innenwand zu.

Im allgemeinen nimmt man dann also *drei* Umrisslinien wahr: die der äusseren Glaswand, die der phosphorescirenden Schicht und die der inneren Glaswand. Der letztere Umriss fällt zusammen mit dem Umriss der leuchtenden Gassäule, falls diese bis zur Glaswand reicht.

Die Beobachtungen sind mit der dargelegten Auffassung durchaus im Einklang.

Die Röhre Fig. 2 hat in ihren beiden Cylindern *A* und *B* gleiches Lumen von 11 mm. Der Cylinder *A* hat eine Wanddicke von $2\,{}^1/_2$ mm, *B* von 6 mm. Dementsprechend erblickt man, wenn *a* Kathode ist, das grüne Phosphorescenzlicht an der Aussenwand. Ist aber *b* Kathode, so erscheint

der Umriss des Phosphorescenzlichtes zwischen Aussen- und Innenwand.

Die Wiedemann'sche Arbeit führt als Stütze der Annahme, dass das Leuchten wirklich der Aussenwand angehört, noch an, dass wenn man an Stelle einer einfachen Entladungsröhre einen durch Fett gedichteten Schliff verwendet, „das Phosphorescenzlicht dann an der Grenze des inneren Teiles des Schliffes und des Fettes auftritt". In dieser Allgemeinheit ist die Angabe nicht zutreffend. Es kommt eben ganz darauf an, wie gross die Wanddicke des inneren Schliffstückes plus der Stärke der aufgeschliffenen Hülse im Verhältnis zum Lumen des hohlen Schliffzapfens ist. Hr. Wiedemann muss eine relativ sehr dicke Hülse benutzt haben, um die scheinbare Bestätigung seiner Auffassung zu erhalten. In der hier aufgestellten Röhre (Fig. 3) ist auf den schwach conischen Mantel[1]), der im Mittel etwa 3 cm Durchmesser bei 1 mm Wandstärke hat, um die Kathode eine Glashülse von 2 mm Wandstärke aufgeschliffen, die gefettet glatt anschliesst. Das Phosphorescenzlicht erscheint dann an die Aussenseite der Hülse versetzt.

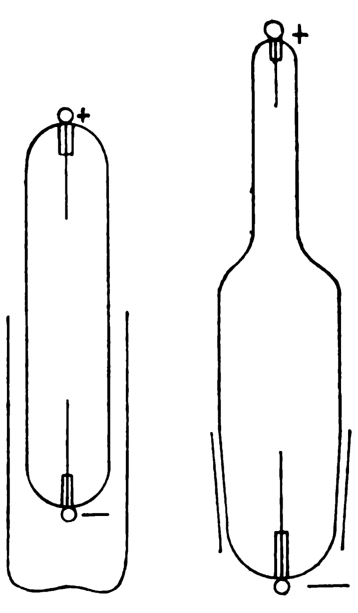


Fig. 3. Fig. 4.

Sehr anschaulich wird die Thatsache, dass das Leuchten der Aussenwand nur auf einer optischen Täuschung beruht, bei einer Anordnung, in der man zwischen beide Wände eine Wasserschicht von relativ beträchtlicher Dicke bringen kann. Die 4 cm weite, dünnwandige Röhre Fig. 4 taucht mit dem

1) Die obigen Darlegungen gelten naturgemäss für alle Gefässe, deren Begrenzungen conaxiale Rotationsflächen sind.

Kathodenteil in ein 5 $^1/_2$ cm weites conaxiales dünnwandiges Becherglas. Der Zwischenraum wird mit Wasser ausgefüllt. Dann erscheint die Aussenwand des Becherglases grünleuchtend. Umgekehrt kann man durch Eintauchen in Wasser unter Umständen die Grenze des Phosphorescenzlichtes auch ins Innere der Rohrwand verlegen. Dies wird dann stattfinden, wenn $d > \varrho(n' - 1)$ ist, wo n' sich auf die Brechung aus Glas in Wasser bezieht. Da $n' < n$, so tritt bei einer Wandstärke, die für Luft noch einen streifenden Strahl gestattet, in Wasser statt des streifenden ein schräg verlaufender Strahl auf, der die Leuchtgrenze zwischen ϱ und $\varrho + d$ erscheinen lässt. —

Magnesiumplatincyanür existirt bekanntlich in mehreren Modificationen von verschiedenem Krystallwassergehalt. Mit Ausnahme der wasserreichsten, roten Modification geben sie im Kathodenlicht und auch im positiven Licht der Entladung intensives Phosphorescenzlicht, dessen Farbe mit dem Wassergehalt des Salzes und auch mit seiner Temperatur wechselt. Dunstet man nun eine verdünnte Lösung von Magnesiumplatincyanür auf Teilen der inneren Wandung einer Entladungsröhre ab, und entwässert so stark, dass die phosphorescirenden Modificationen entstehen, so erblickt man beim Durchgang der Entladung, das blaue, gelbe, gelbgrüne etc. Licht des innen gelagerten Salzes scheinbar an der Aussenwand. —

Bei einer hier aufgestellten Röhre aus gewöhnlichem grün phosphorescirenden Glase habe ich auf die *Innen*wand einen sehr dünnen Splitter von rot phosphorescirendem Glase aufschmelzen lassen. Würde wirklich die Aussenwand leuchten, so müsste auch da, wo der Splitter aufliegt, das Licht grün erscheinen. Statt dessen erscheint die Aussenwand dort rotleuchtend.[1]) —

Man könnte nun fragen, ob nicht unter gewissen Umständen auch das Leuchten des *Gases* scheinbar an die Aussenwand versetzt werden kann. Aber man erkennt leicht durch Construction oder einfache Rechnung, dass dies nicht möglich ist, wenn das innere Medium denselben oder kleineren Brechungs-

1) Die rotleuchtende Glassorte kann von Hrn. R. Müller-Uri in Braunschweig bezogen werden. Bei dem ursprünglichen Versuch (1880) war mit entsprechendem Erfolg innen ein Häutchen von blauleuchtendem Glas aufgeschmolzen.

[redacted]

exponenten hat als das äussere Medium, also als Luft. Erst wenn der Brechungsexponent des inneren Mediums so gross wird, dass der nach rückwärts verfolgte, aussen streifend verlaufende Strahl an der Grenze des inneren Mediums nicht mehr total reflectirt wird, kann auch aus dem inneren Medium ein Strahl in das äussere streifend austreten. Die Grenzfläche tropfbarer Flüssigkeiten kann daher, entsprechend alltäglichen Erfahrungen, an die Aussenwand von Gefässen versetzt erscheinen, die von Rotationsflächen begrenzt sind (Trinkgläser, Flaschen etc.)

Für Gasentladungen hat sich also ergeben, dass, sobald die Aussenwand leuchtend erscheint, es sich in Wirklichkeit um ein Leuchten der *festen Innen*wand handelt. Dagegen kann das Leuchten von Gasteilchen, mögen dieselben der Innenwand noch so nahe liegen, auch bei Röhren, die der Bedingung $d \gtreqless (\varrho / 2)$ genügen, niemals aussen erscheinen, sondern liegt stets im Innern. Hierauf beruht ein Merkmal zur leichten Erkennung von Canalstrahlen. Die Canalstrahlen erzeugen an der Oberfläche aller von ihnen getroffenen natriumhaltigen Substanzen bei geringer Gasdichte ein goldgelbes Leuchten, das im Spectrum die D-Linie hell zeigt. Dieses Leuchten rufen die Canalstrahlen z. B. dicht an der Wandung der Glasröhren hervor, in denen man sie erzeugt. Da das Leuchten aber das Licht *vergasten* Natriums ist, so erscheint dieses gelbe, von den Canalstrahlen erzeugte Leuchten stets an der Innenwand, das Leuchten, das die gewöhnlichen Kathodenstrahlen verursachen, an der Aussenwand. In Zweifelsfällen kann man beide Strahlenarten hierdurch sicher unterscheiden.

In meiner vorigen Mitteilung über Canalstrahlen hatte ich nochmals darauf aufmerksam gemacht[1]), wie gering der Anteil von Phosphorescenzlicht des Glases ist, den die Canalstrahlen erzeugen. Mittels der heut beschriebenen Phänomene kann man sich davon deutlich überzeugen. Denn die beiden Componenten des Leuchtens, das die Canalstrahlen erzeugen, müssen nach dem Mitgeteilten räumlich auseinander gelegt werden:

---

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 209. 1902.

das gelbe Licht des Natriumdampfes bleibt an der Innenwand, das grüne Leuchten des Glases wandert scheinbar nach aussen, sodass beide um die Dicke der Glaswand getrennt erscheinen. Man sieht an der hier aufgestellten Röhre mit Canalstrahlen[1]) wie hell das goldgelbe Licht im Innern, und wie äusserst matt das grüne Licht aussen ist.

Es wäre also vielleicht nicht unzweckmässig, wenn man in allen Fällen, wo es zweifelhaft sein kann, ob man es mit Canalstrahlen oder mit gewöhnlichen Kathodenstrahlen zu thun hat, auf dieses Kriterium achten und es in der Beschreibung erwähnen würde. Das genauere Verständnis mancher Arbeiten würde dann erleichtert werden.

1) Vgl. E. Goldstein, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. 3. p. 204. Fig. 1. 1901.

(Eingegangen 5. März 1902.)

6. *Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle II;*
von G. Tammann.

In einer früheren[1]) Mitteilung hat der Verfasser die Vermutung ausgesprochen, dass die sogenannten flüssigen Krystalle, für welche man stark *getrübte* Schmelzen *klarer* Krystalle hält, nichts anderes sind als in der Hauptsache Emulsionen zweier Flüssigkeiten, wenn man von dem sogenannten flüssigen Krystall des Cholesterylbenzoats, der aus einem Gemenge von Sphärokrystallen und einer isotropen Flüssigkeit besteht, absieht.

O. Lehmann hat dieser Auffassung gegenüber seinen bekannten Standpunkt, der ihn veranlasste, „den *Begriff* der flüssigen Krystalle einzuführen", zu verteidigen gesucht.

Das Neue, was O. Lehmann durch die Existenz der sogenannten flüssigen Krystalle demonstriren will, ist, dass es Krystalle giebt, deren Teilchen durch beliebig kleine Kräfte verschoben werden können, während man bisher in dem Umstande, dass die Verschiebungselasticität von Krystallen gegenüber der in Flüssigkeiten sehr gross ist, einen Hauptunterschied dieser beiden Zustände sah.

Vom rein thermodynamischen Standpunkt kann weder gegen noch für die Existenz flüssiger Krystalle in diesem Sinne etwas angeführt werden, wenn nur bei ihrer Schmelzung eine discontinuirliche Aenderung mindestens eines Teiles ihrer Eigenschaften eintritt. Aber vom Standpunkt molecularkinetischer Vorstellungen, die sich in der Raumgittertheorie verdichtet haben, sind Bedenken zu erheben. Eine Hauptexistenzbedingung geordneter Molecülhaufen ist eine erhebliche Kraftwirkung zwischen den Molecülen, die im stande ist, die Ordnung gegenüber der Molecularbewegung aufrecht zu erhalten. Hieraus folgt dann für den Krystall eine erhebliche Verschiebungselasticität, während dieselbe sich in einem Molecül-

---

1) Ann. d. Phys. 4. p. 524. 1901.

haufen höchster Unordnung nicht von Null zu unterscheiden braucht. Die Existenz von Krystallen mit der Verschiebungselasticität Null würde zum mindesten eine wesentliche Modification der Raumgittertheorie, wenn nicht das Aufgeben derselben nach sich ziehen. Bevor man sich aber hierzu entschliessen könnte, müsste die Existenz der flüssigen Krystalle wirklich erwiesen werden. Ich kann aber in den zahlreichen Arbeiten O. Lehmann's und Anderer einen Beweis für die Existenz flüssiger Krystalle nicht finden, trotzdem schon ein flüssiger Krystall, das p-Azoxyphenetol, als zur sphenoidischen Classe des monoklinen Systems[1]) gehörig bezeichnet worden ist. Auch die Gründe, die von O. Lehmann[2]) gegen meine Bemerkungen angeführt wurden, haben meine Ansicht von der Nichtexistenz flüssiger Krystalle nicht modificirt.

Der erste Stoff, der von der Liste der flüssigen Krystalle zu streichen ist, ist das Cholesterylbenzoat. Die trübe Schmelze dieses Stoffes ist, wie die mikroskopische Betrachtung bei genügend kleiner Schichtendicke zeigt, ein Gemenge von Sphärokrystallen und einer isotropen Flüssigkeit, die sich in einem verticalen Rohr durch Absitzen voneinander trennen, wodurch die obere Schicht klar wird. O. Lehmann hat diesen ganz bestimmten Angaben gegenüber in seiner Entgegnung[2]) § 8 u. 9 ausweichend geantwortet. Es scheint, dass er auf das Verhalten dieses Stoffes kein besonderes Gewicht legt, da er ihn nur zur Classe der „fliessenden", nicht zu den flüssigen Krystallen rechnet. Nach R. Schenck[3]) nimmt aber beim Klarwerden bei 178^0 die innere Reibung der trüben Flüssigkeit um nur 6 Proc. ab, während sie von 178—150^0 um fast das Doppelte steigt. Auch ist die Verschiebungselasticität dieses „fliessenden" Krystalles von der der Flüssigkeit nicht verschieden. Auch R. Schenck hat bei seinen Ausflussversuchen die „eigentümliche" Erscheinung bemerkt, dass die trübe Flüssigkeit eine bestimmte Structur annimmt, „es lagern sich trübe und weniger trübe Schichten in regelmässiger Weise übereinander".

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 696. 1900.
2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 236. 1901.
3) R. Schenck, Zeitschr. f. phys. Chem. 27. p. 170. 1900.

Es bleiben noch die flüssigen Krystalle des p-Azoxyanisols und p-Azoxyphenetols, auf die sich hauptsächlich die Arbeiten O. Lehmann's beziehen, übrig.

1. Der nicht voreingenommene Beobachter würde dieselben als trübe Flüssigkeiten, Emulsionen, bezeichnen. Nun hat aber O. Lehmann gefunden, dass eine dünne Schicht dieser trüben Flüssigkeiten zwischen gekreuzten Nicols hell erscheint, und dass beim Drehen des Präparates Teile des Gesichtsfeldes ihre Helligkeit wechseln. Es muss gleich hinzugefügt werden, dass diese Felder sich unverändert erhalten, wenn auch die Flüssigkeitsschicht selbst in lebhafte Bewegung versetzt wird. Was die Thatsache selbst anbetrifft, so sind die Beobachter einig. Um aber die beobachtete Doppelbrechung, die offenbar von am Deckgläschen haftenden Partikeln herrührt, auch auf die Flüssigkeit selbst zu übertragen, ist O. Lehmann gezwungen, eine ad hoc erfundene Hypothese, die den Molecülen dieser Stoffe Richtkräfte zuschreibt, einzuführen. Zur Schaffung des „Begriffes der flüssigen Krystalle" ist also zwischen diesem und der Hauptbeobachtung O. Lehmann's noch eine Hülfshypothese einzuschalten.

2. Auf die Thatsache, dass alle sogenannten flüssigen Krystalle gleichmässig milchig getrübt sind, ist O. Lehmann nicht eingegangen, und doch scheint mir die Frage: warum sind alle flüssigen Krystalle trübe? während doch sonst die Krystalle klar sind, vollkommen berechtigt.

3. Sind die sogenannten flüssigen Krystalle Emulsionen zweier Flüssigkeiten, die bei der Krystallisation einen klaren Krystall bilden, so muss bei der Destillation die Menge beider Stoffe im Destillat und im Rückstande verändert und dadurch die Temperatur des Klarwerdens der Emulsionen (der sogenannte Schmelzpunkt des flüssigen Krystalles) im Destillat und im Rückstande verschieden werden.

Solche Versuche sind von T. Rotarski[1]) ausgeführt worden, es gelang ihm, die Temperatur des Klarwerdens im Destillat durch vierfache Destillation um 6,5° zu erniedrigen, während diese Temperatur für den Destillationsrückstand stieg. O. Lehmann lässt diesen Versuch nicht gelten, sondern nimmt eine

1) Ann. d. Phys. 4. p. 528. 1901.

Zersetzung des Stoffes, gegen welche die Versuchsdaten sprechen, an. Diese angebliche Zersetzung ist aber nicht erwiesen.

4. T. Rotarski machte mich darauf aufmerksam, dass man je nach der Temperatur, bei der die Reduction des p-Nitroanisols vorgenommen wird, verschieden gefärbte Präparate, deren Schmelzpunkte und Temperaturen des Klarwerdens auch etwas verschieden sind, erhält. Bei dieser Reduction bilden sich nach übereinstimmenden Angaben aller erhebliche Mengen fremder braunschwarzer Stoffe, von denen die gelben Krystalle der beiden Ester des p-Azoxyphenols nur durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln zu reinigen sind. Schmilzt man einige Gramm der mehrfach umkrystallisirten, klaren Krystalle, so setzen sich aus der trüben Schmelze immer braune Tröpfchen ab, ihre Menge aus dem heller gefärbten Präparat ist bedeutend geringer als die aus dem dunkler gefärbten. Es sind also zweifellos alle bisher dargestellten Präparate der beiden Ester nicht chemisch homogene Stoffe. Würde man dieselben nach anderen Verfahren, bei denen sich jene braunen Stoffe nicht bilden, darstellen, so würden diese Stoffe aller Wahrscheinlichkeit nach wie gewöhnlich zu isotropen Flüssigkeiten schmelzen.

Vom p-Azoxyanisol wurden zwei Präparate hergestellt. Präparat I, von T. Rotarski nach der Vorschrift von G. A. Hullet[1]), ist von citronengelber Farbe, Hullet bezeichnet die Farbe seines Präparates als schwach citronengelb. Präparat II, nach der Vorschrift von R. Schenck hergestellt, ist trotz mehrfacher Umkrystallisation doch bedeutend dunkler gelb gefärbt als Präparat I. Noch deutlicher ist der Unterschied der Färbung beider Präparate nach dem Schmelzen zu trüben oder klaren Flüssigkeiten. Präparat I schmilzt zwischen 115,5 corr. und 117,5 corr., die Schmelze wird bei 135,0° klar. (Nach Hullet ist der Schmelzpunkt 118,3° und die Temperatur des Klarwerdens 135,9°.) Die Schmelze des II. Präparates wurde bei 137,2° klar (R. Schenck 134,1°). Gattermann und Ritschke gaben die Punkte zu 116° und 134° an.

5. Man könnte noch der Meinung sein, dass nach Senkung der braunen Tröpfchen die trüben Schmelzen, die noch die

1) G. A. Hullet, Zeitschr. f. physik. Chem. 28. p. 639. 1899.

ursprünglichen Eigenschaften bis auf eine etwas hellere Farbe besitzen, nun reinere flüssige Krystalle sind. Dagegen sprechen aber folgende Versuche. Hängt man ein Rohr von 3 cm Länge und 0,3 cm innerem Durchmesser, fast gefüllt mit dem Präparat I, nach dem Zuschmelzen in den Dampf von kochender Essigsäure, so wird nach 30—40 Stunden der oberste Teil des Rohrinhaltes auf einer Länge von 5 mm bei 118° klar, offenbar weil sich der suspendirte, die Trübung verursachende Stoff gesenkt hat.

Zu den weiteren Versuchen diente ein grösseres Oelbad von 4 Liter Inhalt. Bei regelmässigem Umrühren waren die unteren Oelschichten um nur 0,2° wärmer als die obersten. Im Bade wurden zugeschmolzene Glasröhren von 15 cm Länge und 0,5 cm innerem Durchmesser, gefüllt mit den Präparaten und je einem Glasstäbchen zum Umrühren des Rohrinhaltes, vertical aufgehängt. Nach zweimaligem Schmelzen und Krystallisiren hatten sich aus dem Präparat I im untersten Teil des Rohres die braunschwarzen Tröpfchen abgeschieden, darauf wurde beim Erwärmen die oberste Schicht 1—2 mm bei 119,7° klar, und ganz allmählich, während die Temperatur in einer Stunde von 119,7—135,0° stieg, schritt das Klarwerden von oben nach unten vor. Bei fallender Temperatur trat die Trübung unten im Rohr auf und schritt langsam mit fallender Temperatur nach oben, bis bei 119,0° die oberste Schicht schliesslich auch trübe wurde. Rührte man nun den flüssigen Inhalt des Rohres gründlich um, so trat das Klarwerden der Flüssigkeit in allen Schichten des Rohres gleichzeitig bei 134,5° ein, und bei der Abkühlung wurde der Rohrinhalt bei 134,3° in allen Schichten gleichzeitig trübe. Ueberliess man den Rohrinhalt wieder der Ruhe, so trat, wenn auch nur bis zum vollständigen Trübwerden abgekühlt wurde, wiederum nach 3—4 Stunden die Abhängigkeit der Temperatur des Klarwerdens von der Schichthöhe im Rohre ein. Die trübe Flüssigkeit wurde zuerst von oben klar und die Trübung verschwand schliesslich im untersten Teil des Rohres, nachdem die Temperatur in $^1/_2$ Stunde um 2—3° gestiegen war. Beim Abkühlen begann die Trübung von unten, und nach dem Umrühren trat bei einer bestimmten Temperatur in allen Teilen der Flüssigkeit gleichzeitig das Klar- und Trübwerden ein. Dasselbe wurde

bei beiden Präparaten des p-Azoxyanisols und beim p-Azoxyphenetol beobachtet. Beim Präparat I trat die Abhängigkeit der Temperatur des Klarwerdens von der Schichthöhe schneller ein als beim Präparat II.

Dieses Verhalten ist typisch für eine Emulsion. Erwärmt man eine solche, in der die Zahl der Tröpfchen mit wachsender Höhe der Schicht abnimmt, so wird dieselbe zuerst oben klar, vernichtet man durch Umrühren diese ungleichmässige Verteilung, so wird die Emulsion in allen Stellen des Rohres gleichzeitig bei derselben Temperatur klar bez. trübe.

Der Umstand, dass der trübe Teil der Flüssigkeit durch einen convexen Meniscus gegen den klaren Teil abgegrenzt ist, kommt auch bei anderen[1]) Emulsionen vor. (O. Lehmann's Entgegnung § 1.)

Ausser den drei Stoffen: Cholesterylbenzoat, p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol, die von der Liste der flüssigen Krystalle zu streichen sind, giebt es noch vier andere Stoffe[2]), die ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sollen. Ich habe dieselben nicht untersucht, möchte aber betonen, dass die Wahrscheinlichkeit der Existenz „flüssiger" Krystalle sehr gering ist. Denn bei einer ungezählten Anzahl von auf ihr Schmelzen untersuchten Stoffen hat man nichts gefunden, was auf die Existenz flüssiger Krystalle deuten könnte.

Dorpat, im Februar 1902.

1) E. Budde, Zeitschr. f. physik. Chem. 7. p. 586. 1891.

2) Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte p. 144. 1901.

(Eingegangen 3. März 1902.)

7. *Brechungsexponenten normaler Salzlösungen;* *von C. Bender.*

(IV. Abhandlung.)

Die Chlornatriumlösungen (H_α, Na-Linie, H_β, H_γ).

Vorstehende Untersuchungen schliessen sich unmittelbar an diejenigen an, welche ich in diesen Annalen[1]) seither veröffentlichte. Die Beobachtungsmethode ist die gleiche geblieben. Die Untersuchungsreihe ist auch auf die Natriumlinie ausgedehnt worden. Um die Geissler'sche Röhre zum Leuchten zu bringen, bedient man sich einfach des Wehneltunterbrechers. Lässt man die (+) Spitze nur ganz wenig eintauchen, so kann man der Funkenlänge fast jede untere Grenze geben, wenn man gleichzeitig durch vorgeschalteten Widerstand die Leitungsspannung herabdrückt. Bezüglich Herstellung constanter Temperaturen innerhalb der Grenzen 10° bis 70°, sowie der Schutzmaassregeln zum Verhindern der Verdunstung der Flüssigkeiten verweise ich auf meine früheren Mitteilungen.

$NaCl_{\mu=0,5}$ (29,25 g in 1000 ccm bei 15° C).

Dichte bei 15°, d_{15} = 1,0200.

$t°$	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
11,4	1,336 789	1,338 739	1,342 924	1,346 379 (11,3)
15,0	1,336 521	1,338 462 (14,8)	1,342 655	1,346 084
20,2	1,336 060	1,337 892 (21,1)	1,342 198	1,345 568
25,0	1,335 608	1,337 502 (24,5)	1,341 709 (24,5)	1,345 080 (24,5)
30,0	1,335 023	1,336 906	1,341 070	1,344 441
35,6	1,334 299	1,336 228 (35,3)	1,340 368 (35,7)	1,343 775 (35,5)
40,0	1,333 636	1,335 517 (39,8)	1,339 683 (39,9)	1,343 054 (40,0)

1) C. Bender, Wied. Ann. 68. p. 343. 1899; 69. p. 676. 1899 und Ann. d. Phys. 2. p. 186. 1900.

Durch lineare Interpolation erhält man:

t^0	H_α	Δ	Na-Linie	Δ	H_β	Δ	H_γ	Δ	$H_\gamma - H_\alpha$
10	1,336 893	−12	1,338 860	− 6	1,343 029	+24	1,346 451	+31	9558
15	1,336 521	+ 5	1,338 427	+18	1,342 665	−11	1,346 084	−33	9563
20	1,336 078	+20	1,338 001	−20	1,342 215	−20	1,345 568	− 3	9490
25	1,335 608	+ 9	1,337 447	+12	1,341 651	+11	1,345 022	− 2	9414
30	1,335 023	+ 4	1,336 906	−26	1,341 070	− 4	1,344 441	− 4	9418
35	1,334 377	+ 7	1,336 266	−21	1,340 454	−50	1,343 836	−39	9459
40	1,333 636	+33	1,335 486	−67	1,339 650	+27	1,343 054	+53	9418

Die (interpolirten) Werte dieser Tabelle lassen sich in die Formeln einkleiden:

$$H_\alpha = 1,3373767 - 0,0001757\left(\frac{t}{5}\right) - 0,000035\,97\left(\frac{t}{5}\right)^2,$$

$$\text{Na-L.} = 1,3395002 - 0,0002665\left(\frac{t}{5}\right) - 0,000028\,36\left(\frac{t}{5}\right)^2,$$

$$H_\beta = 1,3436521 - 0,0002333\left(\frac{t}{5}\right) - 0,000032\,95\left(\frac{t}{5}\right)^2,$$

$$H_\gamma = 1,3472129 - 0,0003107\left(\frac{t}{5}\right) - 0,000025\,32\left(\frac{t}{5}\right)^2.$$

Δ bedeutet in den obigen Tabellen, wie in allen folgenden, den Unterschied zwischen den, nach den Formeln berechneten, und den gefundenen (interpolirten) Werten. Die obigen Werte können auch ganz gut ausgedrückt werden durch die allgemeineren Formeln:

$$10\text{—}40^0 \left\{\begin{array}{ll} & \text{NaCl}_{\mu=0,5} \\ H_\alpha & = 1,3375699 \\ \text{Na-L.} & = 1,3394635 \\ H_\beta & = 1,3436693 \\ H_\gamma & = 1,3470303 \end{array}\right\} - 0,000049\,31\,t - 0,000001\,226\,t^2.$$

Zieht man die Werte für die Brechungsexponenten der Chlorkaliumlösung[1]) $\mu = 0,5$ noch in den Kreis der Betrachtung, so lassen sich allgemeine Formeln für beide Lösungen aufstellen, in welchen die mit t und t^2 verbundenen Constanten für beide Lösungen gelten:

$$10-40^0 \left\{\begin{array}{lll} & \text{KCl}_{\mu=0,5} & \text{NaCl}_{\mu=0,5} \\ H_\alpha & = 1,3375178 & 1,3375715 \\ \text{Na-L} & = \quad — & 1,3394654 \\ H_\beta & = 1,3436121 & 1,3436584 \\ H_\gamma & = 1,3469564 & 1,3470444 \end{array}\right\} - 0,000052\,16\,t - 0,000001\,130\,t^2.$$

1) C. Bender, Ann. d. Phys. 2. p. 188. 1900.

[redacted]

Ich gebe in Nachfolgendem die weiteren experimentellen Resultate ohne besondere Bemerkungen.

$NaCl_{\mu=1}$ (58,5 g in 1000 ccm bei 51° C.); d_{15} = 1,0401.

t^0	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
5,6	1,342 161	1,344 087	1,348 513	1,351 964
10,6	1,341 691	1,343 667	1,348 009	1,351 504
13,6	1,341 486	1,343 395	1,347 784	1,351 221
15,6	1,341 232	1,343 209	1,347 561	1,350 988
20,2	1,340 798	1,342 732	1,347 097	1,350 533
25,1	1,340 266	1,342 157 (25,4)	1,346 482 (25,4)	1,349 990 (25,4)
31,1	1,339 481	1,341 456	1,345 740	1,349 209
34,4	1,339 100	1,341 031	1,345 328	1,348 845 (34,3)
—	—	1,340 192 (40,3)	1,344 569 (40,0)	—
46,3	1,337 369	1,339 289	1,343 537	1,347 010
50,0	1,336 723	1,338 665	1,342 887	1,346 348
55,3	1,335 851	1,337 776	1,341 969	1,345 419
60,0	1,335 062	1,336 983	1,341 276	1,344 650 (59,8)
64,6	—	1,336 221	—	—
70,5	—	1,335 180	—	—

t^0	H_α	Δ	Na-Linie	Δ	H_β	Δ	H_γ	Δ	$H_\gamma - H_\alpha$
10	1,341 747	−15	1,343 717	+ 3	1,348 063	+10	1,351 559	−33	9812
15	1,341 287	+14	1,343 264	− 2	1,347 615	− 3	1,351 050	+28	9763
20	1,340 819	− 6	1,342 752	+ 2	1,347 117	+21	1,350 553	+19	9734
25	1,340 277	− 8	1,342 200	− 3	1,346 523	+ 5	1,350 032	+19	9755
30	1,339 625	+42	1,341 591	0	1,345 883	+21	1,349 362	+38	9737
35	1,339 029	−20	1,340 946	−11	1,345 247	−22	1,348 756	−24	9727
40	1,338 308	−14	1,340 235	− 6	1,344 569	− 8	1,348 030	−21	9722
40	1,338 308	+44	1,340 235	+33	1,344 569	−30	1,348 030	+68	9722
45	1,337 593	−46	1,339 485	−18	1,343 750	−26	1,347 220	+60	9627
50	1,336 723	+ 8	1,338 665	− 9	1,342 887	+14	1,346 348	− 2	9625
55	1,335 900	+ 1	1,337 826	+ 5	1,342 021	+48	1,345 471	−54	9571
60	1,335 062	− 3	1,336 983	+ 6	1,341 235	− 7	1,344 616	−67	9554
65	(1,334 206)	− 2	1,336 150	−20	(1,340 389)	(−11)	(1,343 826)	+ 2	(9620)
70	(1,333 324)	+12	1,335 268	−12	(1,339 507)	(+12)	(1,342 944)	− 6	(9620)

$NaCl_{\mu=1}$

$$
10\text{—}40^\circ \left\{ \begin{aligned}
H_\alpha &= 1{,}3424247 - 0{,}0002895\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00002835\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\
\text{Na-L.} &= 1{,}3444864 - 0{,}0003338\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00002480\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\
H_\beta &= 1{,}3488296 - 0{,}0003238\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00002733\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\
H_\gamma &= 1{,}3522618 - 0{,}0003132\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00002725\left(\frac{t}{5}\right)^2.
\end{aligned} \right.
$$

$$\mathrm{NaCl}_{\mu} = 1$$

$$40\text{—}70^{\circ}\left\{\begin{array}{lll} H_{\alpha} & = 1{,}3443317 - 0{,}0006969\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}000006632\left(\frac{t}{5}\right)^{2}, \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3460219 - 0{,}0006552\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}000008813\left(\frac{t}{5}\right)^{2}, \\ H_{\beta} & = 1{,}3507312 - 0{,}0007383\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}000004447\left(\frac{t}{5}\right)^{2}, \\ H_{\gamma} & = 1{,}3537159 - 0{,}0006552\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}000008813\left(\frac{t}{5}\right)^{2}. \end{array}\right.$$

Die eingeklammerten Werte sind aus der Annahme eines mittleren Wertes der Dispersion für die einzelnen Linien abgeleitet. Die obigen Δ (Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten) beziehen sich auf diese Formeln. Innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches liegen auch noch die aus nachstehenden Formeln berechneten Werte.

$$\mathrm{NaCl}_{\mu} = 1$$

$$10\text{—}40^{\circ}\left\{\begin{array}{ll} H_{\alpha} & = 1{,}3425128 \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3444575 \\ H_{\beta} & = 1{,}3487878 \\ H_{\gamma} & = 1{,}3522628 \end{array}\right\} - 0{,}00006302\, t - 0{,}000001078\, t^{2}.$$

$$\mathrm{NaCl}_{\mu} = 1$$

$$40\text{—}70^{\circ}\left\{\begin{array}{ll} H_{\alpha} & = 1{,}3442692 \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3461957 \\ H_{\beta} & = 1{,}3504590 \\ H_{\gamma} & = 1{,}3538890 \end{array}\right\} - 0{,}00013728\, t - 0{,}0000002705\, t^{2}.$$

Die gemeinsamen Formeln für die zusammengehörigen Chlornatrium- und Chlorkaliumlösungen sind:

$$10\text{—}40^{\circ}\left\{\begin{array}{lll} & \mathrm{KCl}_{\mu} = 1 & \mathrm{NaCl}_{\mu} = 1 \\ H_{\alpha} & = 1{,}3423845 & 1{,}3424919 \\ \text{Na-L.} & = \quad — & 1{,}3444352 \\ H_{\beta} & = 1{,}3486402 & 1{,}3487669 \\ H_{\gamma} & = 1{,}3520673 & 1{,}3522419 \end{array}\right\} - 0{,}00006186\, t - 0{,}000001089\, t^{2}.$$

$$40\text{—}70^{\circ}\left\{\begin{array}{lll} & \mathrm{KCl}_{\mu} = 1 & \mathrm{NaCl}_{\mu} = 1 \\ H_{\alpha} & = 1{,}3443152 & 1{,}3444261 \\ \text{Na-L.} & = \quad — & 1{,}3463583 \\ H_{\beta} & = 1{,}3504538 & 1{,}3506063 \\ H_{\gamma} & = 1{,}3537966 & 1{,}3540488 \end{array}\right\} - 0{,}00014314\, t - 0{,}000000218\, t^{2}.$$

$NaCl_\mu = 2$ (117 g in 1000 ccm bei 15° C.); d_{15} = 1,0788.

t^0	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
9,0	1,351 057	1,353 096	1,357 711	1,361 431
10,3	1,351 015	1,353 058 (10,2)	1,357 570 (10,4)	1,361 319
15,5	1,350 392	1,352 421 (15,4)	1,356 956 (15,5)	1,360 657 (15,5)
15,7	1,350 351	1,352 301	1,356 892	1,360 643
20,3	1,349 805	1,351 800	1,356 371	1,360 047
21,0	1,349 677	1,351 784	1,356 310	1,359 907
25,4	1,349 063?	1,351 091	1,355 696	1,359 321
30,5	1,348 462	1,350 370 (30,6)	1,355 028 (29,8)?	—
30,6	1,348 401	1,350 361 (30,7)	1,354 930 (30,6)	1,358 632
35,2	1,347 778	1,349 732 (35,5)	1,354 340 (35,0)	1,357 986 (35,0)
35,6	1,347 680	1,349 689	1,354 214	—
40,1	1,347 017	1,349 084	1,353 662	1,357 360 (40,0)
40,3	1,347 071	1,349 070 (40,5)	1,353 653 (40,2)	—
45,0	1,346 314	1,348 819	1,352 941	—
50,5	1,345 377	1,347 312 (50,6)	1,351 908 (50,6)	1,355 440
56,0	1,344 390	—	—	—
56,2	1,344 340	1,346 397	1,350 879	1,354 553
60,6	1,343 621	1,345 593	1,350 121	—
66,5	1,342 534	1,344 485	1,348 984	1,352 528
70,5	1,341 643	1,343 682	1,348 086 (70,6)	1,351 675 (70,6)

t^0	H_α	Δ	Na-Linie	Δ	H_β	Δ	H_γ	Δ	$H_\gamma - H_\alpha$
10	1,351 008	+25	1,353 030	+ 7	1,357 604	+ 3	1,361 347	+21	10339
15	1,350 439	− 2	1,352 427	− 1	1,356 995	0	1,360 723	−10	10284
20	1,349 821	− 5	1,351 840	−37	1,356 414	+46	1,360 062	− 9	10241
25	1,349 145?	+22	1,351 149	+ 5	1,355 752	+34	1,359 374	+ 9	10229
30	1,348 499	− 7	1,350 455	+27	1,355 005	−42	1,358 702	+ 7	10203
35	1,347 773	+18	1,349 772	+17	1,354 303	−50	1,357 986	+ 8	10213
40	1,347 072	−10	1,349 092	−18	1,353 661	+22	1,357 360	−25	10288
40	1,347 072	+38	1,349 092	−26	1,353 661	−59	1,357 360	− 1	10288
45	1,346 314	−24	1,348 819	+25	1,352 941?	+68	—	—	—
50	1,345 464	−18	1,347 420	−27	1,352 019	+16	1,355 606	+ 6	10242
55	1,344 565	+15	1,346 587	+13	1,351 100	− 9	1,354 681	− 8	10116
60	1,343 719	−30	1,345 703	+24	1,350 224	+33	—	—	—
65	1,342 810	−35	1,344 729	−21	1,349 273	+22	1,352 840	+27	10030
70	1,341 754	+85	1,343 776	− 4	1,348 217	−71	1,351 827	−18	10073

$NaCl_{\mu=2}$

$$10\text{—}40^{\circ}\begin{cases} H_{\alpha} &= 1{,}3521449 - 0{,}0005293\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00001325\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ \text{Na-L.} &= 1{,}3541827 - 0{,}0005111\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00001094\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ H_{\beta} &= 1{,}3587469 - 0{,}0005511\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00001094\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ H_{\gamma} &= 1{,}3626534 - 0{,}0006361\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000357\left(\frac{t}{5}\right)^2. \end{cases}$$

$NaCl_{\mu=2}$

$$40\text{—}70^{\circ}\begin{cases} H_{\alpha} &= 1{,}3528385 - 0{,}0006233\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00001159\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ \text{Na-L.} &= 1{,}3547745 - 0{,}0006049\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00001279\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ H_{\beta} &= 1{,}3596523 - 0{,}0006478\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00001171\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ H_{\gamma} &= 1{,}3636431 - 0{,}0007085\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000959\left(\frac{t}{5}\right)^2. \end{cases}$$

$NaCl_{\mu=2}$

$$10\text{—}40^{\circ}\begin{cases} H_{\alpha} &= 1{,}3522232 \\ \text{Na-L.} &= 1{,}3542244 \\ H_{\beta} &= 1{,}3587902 \\ H_{\gamma} &= 1{,}3624796 \end{cases} - 0{,}00011838\,t - 0{,}000000387\,t^2.$$

$NaCl_{\mu=2}$

$$40\text{—}70^{\circ}\begin{cases} H_{\alpha} &= 1{,}3530634 \\ \text{Na-L.} &= 1{,}3550532 \\ H_{\beta} &= 1{,}3595973 \\ H_{\gamma} &= 1{,}3631863 \end{cases} - 0{,}00012923\,t - 0{,}000000457\,t^2.$$

		$KCl_{\mu=2}$	$NaCl_{\mu=2}$	
10—40°	H_{α} =	1,3519377	1,3521101	— 0,00010937 t — 0,000000369 t
	Na-L. =	—	1,3541141	
	H_{β} =	1,3584720	1,3586796	
	H_{γ} =	1,3621006	1,3623668	

(Mittlerer Beobachtungsfehler ± 64 Einheiten der sechsten Decimale.)

		$KCl_{\mu=2}$	$NaCl_{\mu=2}$	
40—70°	H_{α} =	1,3527200	1,3525854	— 0,00011630 t — 0,000000531 t
	Na-L. =	—	1,3545823	
	H_{β} =	1,3591614	1,3591193	
	H_{γ} =	1,3628043	1,3627083	

(Mittlerer Beobachtungsfehler ± 73 Einheiten der sechsten Decimale.)

$NaCl_{\mu=3}$ (175,50 g in 1000 ccm bei 15° C.); d_{15} = 1,1164.

t^0	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
8,5	1,359 902	1,362 042 (8,6)	1,366 866 (8,6)	1,370 813 (8,6)
10,0	1,359 750	1,361 884 (10,2)	1,366 698 (10,0)	1,370 612 (10,0)
15,7	1,358 983	1,361 102	1,365 931	1,369 805
20,8	1,358 381	1,360 408	1,365,241	1,369 083 (21,0) ?
25,6	1,357 567	1,359 698	1,364 529	1,368 397
30,6	1,356 865	1,358 986	1,363 812	1,367 793 ?
35,6	1,356 160	1,358 272	1,363 082	1,367 084
40,8	1,355 366	1,357 411	1,362 316	1,366 141
45,1	1,354 675	1,356 765	1,361 513	1,365 398
50,0	1,353 871	1,356 028	1,360 765	1,364 648 ?
56,5	1,352 760	1,354,846	1,359 549	1,363 449
60,6	1,352 094	1,354 148	1,358 912	1,362 732
66,3	1,351 090	1,353 196	1,357 834	1,361 738
71,3	1,349 971	1,352 025	1,356 740	1,364 638

Die durch lineare Interpolation erhaltenen Specialwerte sind:

H_α	Δ	Na-Linie	Δ	H_β	Δ	H_γ	Δ	$H_\gamma - H_\alpha$
1,359 750	+ 24	1,361 904	− 1	1,366 698	+ 5	1,370 612	− 14	10 862
1,359 077	+ 10	1,361 201	0	1,366 025	+ 4	1,369 904	− 5	10 827
1,358 391	0	1,360 517	− 10	1,365 346	− 11	1,369 219	− 19	10 828
1,357 665	+ 19	1,359 787	+ 6	1,364 618	+ 5	1,368 486	+ 16	10 821
1,356 949	+ 17	1,359 071	− 4	1,363 892	− 1	1,367 866	− 66	10 917?
1,356 249	− 10	1,358 357	− 17	1,363 170	+ 15	1,367 169	− 65	10 920?
1,355 498	+ 3	1,357 546	+ 37	1,362 345	+ 25	1,366 256	+150	10 758
1,355 498	+ 8	1,357 546	+ 42	1,362 345	+ 20	1,366 256	− 14	10 758
1,354 691	+ 3	1,356 780	0	1,361 532	0	1,365 422	0	10 731
1,353 871	− 5	1,356 028	− 75	1,360 765	− 78	1,364 648	− 64	10 777?
1,353 016	+ 8	1,355 122	0	1,359 830	0	1,363 729	0	10 713
1,352 205	− 38	1,354 256	+ 16	1,358 928	+ 33	1,362 832	+ 24	10 627
1,351 319	− 24	1,353 409	0	1,358 080	0	1,361 965	0	10 646
1,350 262	−145	1,352 329	+201	1,357 024	+168	1,360 924	+310	10 662

$NaCl_{\mu=3}$

10—40°

$$H_\alpha = 1{,}3611161 - 0{,}0006608\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000514\left(\frac{t}{5}\right)^2,$$

$$\text{Na-L.} = 1{,}3632556 - 0{,}0006652\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000548\left(\frac{t}{5}\right)^2,$$

$$H_\beta = 1{,}3679947 - 0{,}0006268\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000953\left(\frac{t}{5}\right)^2,$$

$$H_\gamma = 1{,}3719952 - 0{,}0006987\left(\frac{t}{5}\right).$$

$$\mathrm{NaCl}_{(\mu=3)}$$

$$40\text{—}70^0 \begin{cases} H_\alpha &= 1{,}3614539 - 0{,}0006829\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000758\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ \text{Na-L.} &= 1{,}3635604 - 0{,}0006915\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000688\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ H_\beta &= 1{,}3685970 - 0{,}0007310\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000600\left(\frac{t}{5}\right)^2, \\ H_\gamma &= 1{,}3721619 - 0{,}0006690\left(\frac{t}{5}\right) - 0{,}00000888\left(\frac{t}{5}\right)^2. \end{cases}$$

Hieraus die allgemeinen Formeln:

$$\mathrm{NaCl}_{\mu=3}$$

$$10\text{—}40^0 \left\{ \begin{array}{ll} H_\alpha & = 1{,}3611143 \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3632306 \\ H_\beta & = 1{,}3680476 \\ H_\gamma & = 1{,}3719603 \end{array} \right\} - 0{,}00013258\, t - 0{,}000000203\, t^2.$$

$$\mathrm{NaCl}_{\mu=3}$$

$$40\text{—}70^0 \left\{ \begin{array}{ll} H_\alpha & = 1{,}3615278 \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3636120 \\ H_\beta & = 1{,}3683462 \\ H_\gamma & = 1{,}3722265 \end{array} \right\} - 0{,}00013872\, t - 0{,}000000293\, t^2.$$

Unter Benutzung der früher gefundenen Werte für die Chlorkaliumlösungen[1]) lassen sich die gemeinsamen Formeln aufstellen:

$$10\text{—}40^0 \left\{ \begin{array}{llll} & & \mathrm{KCl}_{\mu=3} & \mathrm{NaCl}_{\mu=3} \\ H_\alpha & = & 1{,}3606181 & 1{,}3609773 \\ \text{Na-L.} & = & \text{—} & 1{,}3630928 \\ H_\beta & = & 1{,}3674637 & 1{,}3679072 \\ H_\gamma & = & 1{,}3712395 & 1{,}3718255 \end{array} \right\} - 0{,}00012776\, t - 0{,}000000179\, t^2$$

(Mittlerer Beobachtungsfehler ± 76 Einheiten der sechsten Decimale.)

$$40\text{—}70^0 \left\{ \begin{array}{llll} & & \mathrm{KCl}_{(\mu=3)} & \mathrm{NaCl}_{(\mu=3)} \\ H_\alpha & = & 1{,}3612327 & 1{,}3612258 \\ \text{Na-L.} & = & \text{—} & 1{,}3633120 \\ H_\beta & = & 1{,}3680141 & 1{,}3680304 \\ H_\gamma & = & 1{,}3717865 & 1{,}3719278 \end{array} \right\} - 0{,}00013112\, t - 0{,}000000332\, t^2$$

(Mittlerer Beobachtungsfehler ± 80 Einheiten der sechsten Decimale.)

1) C. Bender, Ann. d. Phys. 2. p. 191. 1900.

$NaCl_{\mu=4}$ (234,0 g in 1000 ccm bei 15° C.); d_{15} = 1,1522.

t^0	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
10	1,367 955	1,370 206	1,375 210	1,379 287
15,6	1,367 172	1,369 359 (15,7)	1,374 334 (15,7)	1,378 494 (15,7)
+ 21,5	1,366 387	1,368 521	1,373 593	1,377 662
(25,6)	—	1,367 901	1,372 929	1,377 067
30,1	1,365 087	1,367 278	1,372 302 (30,0)	1,376 430 (29,9)
35,5	1,364 266	1,366 452	1,371 440	1,375 507 (35,6)
40,4	1,363 515	1,365 641	1,370 688	1,374 726
45,5	1,362 674	—	1,369 869	—
50,0	1,361 924	1,364 065 (50,1)	1,368 832	1,373 175 (49,9)
56,3	1,360 877	1,363 004	1,368 011	1,372 118
60,6	1,360 116	1,362 298	1,367 254	1,371 370
65,0	1,359 361	1,361 510	1,366 431	1,370 572
72,0	1,358 193	1,360 245	1,365 266	1,369 306

t^0	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
10	1,367 955	1,370 206	1,375 210	1,379 287	11 332
15	1,367 309	1,369 465	1,374 542	1,378 591	11 282
20	1,366 587	1,368 734	1,373 784	1,377 877	11 290
25	—	1,367 992	1,373 012	1,377 153	—
30	1,365 100	1,367 279	1,372 303	1,376 413	11 313
35	1,364 342	1,366 529	1,371 518	1,375 603	11 261
40	1,363 576	1,365 707	1,370 749	1,374 790	11 214
45	1,362 756	—	1,369 949	—	—
50	1,361 924	1,364 083	1,369 072	1,373 156	11 232
55	1,361 093	1,363 226	1,368 236	1,372 333	11 240
60	1,360 222	1,362 397	1,367 360	1,371 474	11 252
65	1,359 361	1,361 510	1,366 494	1,370 572	11 211
70	1,358 527	1,360 606	1,365 617	1,369 668	11 141

Innerhalb der Temperaturgrenzen 10—40° einerseits und 40—70° andererseits ist der Brechungsexponent bei den concentrirten Lösungen von $NaCl_{\mu=4}$ an eine lineare Function der Temperatur gebunden:

$NaCl_{\mu=4}$

$$10\text{—}40^0 \left\{ \begin{aligned} H_\alpha &= 1{,}3694681 - 0{,}0007298 \left(\frac{t}{5}\right), \\ \text{Na-L.} &= 1{,}3717365 - 0{,}0007498 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H_\beta &= 1{,}3767344 - 0{,}0007435 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H_\gamma &= 1{,}3808352 - 0{,}0007495 \left(\frac{t}{5}\right); \end{aligned} \right.$$

$NaCl_{\mu = 4}$

$$40\text{—}70^0 \left\{ \begin{array}{ll} H\alpha & = 1{,}3703206 - 0{,}0008415 \left(\frac{t}{5}\right), \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3725555 - 0{,}0008502 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H\beta & = 1{,}3776194 - 0{,}0008553 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H\gamma & = 1{,}3816712 - 0{,}0008587 \left(\frac{t}{5}\right); \end{array} \right.$$

woraus die allgemeinen Formeln resultiren:

$NaCl_{\mu = 4}$

$$10\text{—}40^0 \left\{ \begin{array}{ll} H\alpha & = 1{,}3695321 \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3717034 \\ H\beta & = 1{,}3767317 \\ H\gamma & = 1{,}3808160 \end{array} \right\} - 0{,}00014864\, t$$

(Mittlerer Beobachtungsfehler ± 40,4 Einheiten der sechsten Decimale.)

$NaCl_{\mu = 4}$

$$40\text{—}70^0 \left\{ \begin{array}{ll} H\alpha & = 1{,}3704275 \\ \text{Na-L.} & = 1{,}3725534 \\ H\beta & = 1{,}3775610 \\ H\gamma & = 1{,}3816310 \end{array} \right\} - 0{,}00017000\, t$$

(Mittlerer Beobachtungsfehler ± 32,3 Einheiten der sechsten Decimale.)

$NaCl_{\mu = 4{,}5}$ (263,25 g in 1000 ccm bei 15° C.); $d_{15} = 1{,}1698$.

t^0	$H\alpha$	Na-Linie	$H\beta$	$H\gamma$
9,8	1,371 714	1,373 892	1,379 128	1,383 271
15,6	1,370 874	1,373 126	1,378 291	1,382 467
21,4	1,370 037	1,372 267	1,377 350	1,381 531
25,5	1,369 378	1,371 575	1,376 728	1,380 940
30,2	1,368 649	1,370 890 (30,1)	1,376 040	1,380 184
35,6	1,367 832	1,370 126	1,375 149	1,379 360
+ 40,0	1,367 122	1,369 396	1,374 463 (40,0)	1,378 632 (40.0)
45,4	—	1,368 542	1,373 680	1,377 733
50,2	1,365 486	1,367 730	1,372 788	1,376 906
57,2	1,364 356	1,366 570	1,371 663	1,375 779
60,7	1,363 750	1,365 963 (60,8)	1,371 041 (60,8)	1,375 121 (60,8)
66,6	1,362 769	1,364 978	1,369 992	2,374 148
70,7	1,362 083	1,364 258	1,369 256 (70,8)	1,373 425 (70,8)

t^0	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
10	1,371 685	1,373 866	1,379 099	1,383 243	11 558
15	1,370 961	1,373 205	1,378 378	1,382 549	11 588
20	1,370 239	1,372 474	1,377 577	1,381 757	11 518
25	1,369 453	1,371 659	1,376 804	1,381 012	11 559
30	1,368 680	1,370 905	1,376 069	1,380 216	11 536
35	1,367 923	1,370 209	1,375 248	1,379 452	11 519
40	1,367 130	1,369 401	1,374 463	1,378 632	11 502
45	—	1,368 607	1,373 737	1,377 800	—
50	1,365 523	1,367 764	1,372 826	1,376 940	11 417
55	1,364 711	1,366 935	1,372 017	1,376 133	11 422
60	1,363 876	1,366 102	1,371 162	1,375 256	11 380
65	1,363 035	1,365 249	1,370 281	1,374 413	11 378
70	1,362 200	1,364 380	1,369 379	1,373 545	11 345

$$NaCl_{\mu = 4,5}$$

$$10\text{—}40^0 \left\{ \begin{array}{ll} H_\alpha & = 1,3732345 - 0,0007592 \left(\frac{t}{5}\right), \\ \text{Na-L.} & = 1,3753821 - 0,0007442 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H_\beta & = 1,3806688 - 0,0007727 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H_\gamma & = 1,3848226 - 0,0007685 \left(\frac{t}{5}\right); \end{array} \right.$$

$$NaCl_{\mu = 4,5}$$

$$40\text{—}70^0 \left\{ \begin{array}{ll} H_\alpha & = 1,3737243 - 0,0008217 \left(\frac{t}{5}\right), \\ \text{Na-L.} & = 1,3761320 - 0,0008368 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H_\beta & = 1,3813014 - 0,0008473 \left(\frac{t}{5}\right), \\ H_\gamma & = 1,3854289 - 0,0008478 \left(\frac{t}{5}\right), \end{array} \right.$$

oder die **allgemeinen** Formeln:

$$NaCl_{\mu = 4,5}$$

$$10\text{—}40^0 \left\{ \begin{array}{ll} H_\alpha & = 1,3732458 \\ \text{Na-L.} & = 1,3754798 \\ H_\beta & = 1,3806110 \\ H_\gamma & = 1,3847858 \end{array} \right\} - 0,00015226\, t$$

(Mittlerer Beobachtungsfehler = 35,9 Einheiten der sechsten Decimale.)

$$NaCl_{\mu=4,5}$$

$$40-70^{\circ}\left\{\begin{array}{ll} H_{\alpha} & = 1,3739086 \\ \text{Na-L.} & = 1,3761409 \\ H_{\beta} & = 1,3812020 \\ H_{\gamma} & = 1,3853324 \end{array}\right\} - 0,00016768\,t$$

(Mittlerer Beobachtungsfehler = 35,4 Einheiten der sechsten Decimale.)

Aus den sämtlichen Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Curven, welche die Beziehung des Brechungsexponenten zur Temperatur darstellen, nähern sich mit steigender Temperatur und steigender Concentration der geraden Linie.

2. Die durch $H_{\gamma} - H_{\alpha}$ gemessene Dispersion nimmt mit der Temperatur etwas ab.

Molecularrefraction.

Bei der additiven Eigenschaft der Ausdrücke von der Form $(n^2-1)/(n^2+2)\,d$, in welchen n den Brechungsexponenten und d die Dichte eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers bedeuten, lässt sich nach den vorhergehenden Untersuchungen leicht die Molecularrefraction des NaCl in den verschieden concentrirten Lösungen berechnen. Bezüglich dieser Berechnungen verweise ich auf eine frühere Abhandlung[1]) und bemerke nur, dass für d und n die bei 15° C. gefundenen (oder berechneten) Werte in Betracht gezogen wurden. Bezeichnet N den Brechungsexponenten des festen NaCl, m dessen Moleculargewicht 58,5 und D seine Dichte, so erhält man für die Molecularrefraction des NaCl $[58,5\,(N^2-1)/(N^2+2)\,D]$ die Tabelle:

μ	H_{α}	Na-Linie	H_{β}	H_{γ}
0,5	9,04	9,48?	9,22	9,44
1	9,06	9,31?	9,28	9,43
2	9,10	9,25	9,30	9,46
3	9,09	9,21	9,31	9,45
4	9,00	9,21	9,41	9,47
4,5	9,07	9,18	9,30	9,58
Mittelwert	9,060	9,273	9,303	9,463

1) C. Bender, Ann. d. Phys. 2. p. 194. 1900.

Ist der Brechungsexponent der Lösung auf ± 1 der vierten Decimale genau, so fallen die Werte der Tabelle um ± 1 der ersten Decimale ungenau aus. In Rücksicht hierauf ist die Molecularrefraction für jede der Gruppen H_α etc. als constant anzusehen. Immerhin lässt aber eine gewisse Uebereinstimmung in denselben vermuten, dass die Molecularrefraction mit der Concentration anfänglich zu- und dann wieder abnimmt. Das habe ich auch schon früher bei der Berechnung der Molecularrefraction des KCl gefunden.[1]

Nimmt man das specifische Gewicht des festen NaCl gleich 2,150 an[2], so resultiren aus obiger Tabelle folgende Werte für N (bei 15° C.):

μ	H_α	Na-Linie	H_β	H_γ
0,5	1,5788	1,6212?	1,5926	1,6105
1	1,5804	1,6001?	1,5972	1,6097
2	1,5817	1,5954	1,5994	1,6117
3	1,5827	1,5922	1,6001	1,6113
4	1,5757	1,5922	1,6081	1,6129
4,5	1,5812	1,5898	1,5994	1,6177
Mittelwert	1,5801	1,5985	1,5995	1,6123

F. Kohlrausch[3] hat aus Constanten der elliptischen Polarisation für Chlornatrium (Na-Linie, Temperatur 22°) den Wert 1,5145 gefunden. Es ist daher wohl anzunehmen, dass der Brechungsexponent für irgend eine Strahlengattung und Substanz in den Lösungen grösser ist, wie in dem ungelösten Zustande.

Atomrefraction.

Da die Atomrefraction des freien Chlors für die Na-Linie nach Brühl[4] den Wert 5,78 besitzt, so bleibt für die *Atom-*

1) C. Bender, l. c. p. 195.
2) Landolt's Tab. 43g. p. 95.
3) F. Kohlrausch, Landolt's Tab. 95. p. 218.
4) J. W. Brühl, J. H. van't Hoff's Vorlesungen über theor. und phys. Chem. 3. Heft. p. 78. 1900.

refraction des Na, wenn wir uns an den Mittelwert der ersten Tabelle anschliessen, *der Betrag 3,493* übrig. Das specifische Gewicht des festen Natriums ist nach Schröder[1]) im Mittel für 15° C. gleich 0,985. Mit Hülfe dieses Wertes berechnet sich der Brechungsexponent des *metallischen Natriums* für die Natriumlinie (bei 15° C.) zu 1,23601.

1) H. Schröder, Landolt's Tab. 41a. p. 79.

(Eingegangen 15. März 1902.)

8. *Bestimmung der Schwingungsdauer der oscillatorischen Condensatorenentladung; von L. Mandelstam.*

(Strassburger Dissertation.)

Einleitung.

Es ist von grosser Wichtigkeit, sowohl für die Technik, als auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht, die Wechselzahl eines Wechselstromes genau und ohne Störung der Versuchsanordnung bestimmen zu können.

Es sind zu diesem Behufe Methoden erfunden worden, die meistens in der Technik Anwendung finden, unter denen wir diejenigen von Lamb und Smith[1]), Pionchon[2]), Healing und Letall erwähnen wollen. Die Methoden, die für unseren Zweck geeignet sein könnten und die teilweise verwirklicht wurden, beruhen auf zwei verschiedenen Principien. Es kann nämlich zunächst die Schwingungsdauer direct beobachtet werden, indem man, wie es z. B. bei Healing und Letall geschieht, eine Saite durch einen mit dem zu messenden Wechselstrom erregten Elektromagneten in Schwingungen versetzt und bei maximaler Wirkung auf die Uebereinstimmung der Schwingungsdauer der Saite und des Stromes den Schluss zieht.

Die anderen hierher gehörenden Methoden beruhen auf verschiedenen anderen Principien, sind aber meistens ebensolche directe Methoden. Sie geben i. A. für die in der Technik gebräuchliche Wechselzahlen gute Resultate, versagen aber, wenn wir uns der Untersuchung sehr schneller Schwingungen zuwenden, wie man sie bei Entladungen von Condensatoren vor sich hat.

Es ist ja von vorneherein klar, dass die Trägheit des schwingenden Bestandteiles des Instrumentes bei Millionen

---

1) H. Lamb u. W. Smith, Beibl. 13. p. 720. 1884.

2) J. Pionchon, Compt. rend. 120. p. 872. 1895.

Schwingungen pro Secunde das verlangte Mitschwingen verhindert.

Wir müssen noch eine weitere Methode erwähnen, die ebenfalls zu den directen Methoden gehört. Das ist nämlich die Verwendung der Braun'schen Röhre. Der luminescirende Fleck wird mittels einer, durch den zu untersuchenden Wechselstrom durchflossenen Spule in Schwingungen versetzt und seine Bahn mittels eines rotirenden Spiegels oder der Zenneck'schen Anordnung zu einer Curve ausgezogen. Welche ausgezeichneten Dienste diese Methode bei der Untersuchung von Wechselströmen von mittlerer Frequenz leistet, ist wohlbekannt. Die Braun'sche Röhre ist auch bei Untersuchung der Condensatorenladungen bei nicht sehr grossen Wechselzahlen von Richard und Ziegler und Simon erfolgreich gebraucht worden. Der obenerwähnte Nachteil der directen Methode fällt hier weg. Es ist wenigstens über die Existenz der Trägheit der Kathodenstrahlen noch nichts Näheres bekannt. Wenn wir von der Hypothese der kleinen geladenen Teilchen ausgehen, so müssen wir annehmen, dass bei etwa 10^8 Wechsel pro Secunde bei gewöhnlicher Versuchsanordnung (d. i. bei nicht zu langem Felde) die Kathodenstrahlen noch den elektromagnetischen Schwingungen folgen müssen. Ist nämlich die Schwingungsdauer so gross, dass das Feld in der Zeitdauer des Durchlaufens eines Teilchens als constant angesehen werden kann, so wird selbstverständlich der Fleck die Schwingungen mitmachen.

Doch fehlt noch bei Anwendung der Braun'schen Röhre für die Untersuchung sehr schneller Schwingungen jede Erfahrung, wenn wir von der von Simon und Reich[1]) publicirten Arbeit absehen.

Bei Untersuchungen von sehr schnellen Schwingungen bewährt sich am besten die Methode des rotirenden Spiegels, welche bei der historisch ersten experimentellen Prüfung von den Ergebnissen der theoretischen Untersuchungen von W. Thomson[2]), durch Feddersen[3]) angewandt wurde. Be-

1) H. Th. Simon u. M. Reich, Physik. Zeitschr. **2.** p. 289. 1901.
2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) **5.** p. 393. 1853.
3) W. Feddersen, Pogg. Ann. **113.** p. 116, 437. 1861.

kanntlich wurde dieselbe Frage, unabhängig von Thomson, von Kirchhoff[1]) behandelt, welchem die experimentellen Untersuchungen von Feddersen bereits vorlagen. Feddersen untersuchte Schwingungen bis zu $5,10^6$ pro Secunde. Trowbridge und Duane[2]) erreichten viel grössere Schwingungszahlen (etwa $5,10^6$ pro Secunde). Diese Methode wurde neuerdings von Decombe[3]) verfeinert.

Ein Missstand der Methode ist der, dass zur Ausführung derselben das Auftreten eines Funkens notwendig ist, was ja nicht bei jeder Versuchsanordnung verwirklicht werden kann.

Ein Nachteil der erwähnten Methode liegt noch darin, dass sie ziemlich umständlich ist und meistens complicirte Apparate verlangt.

Die vorliegende Arbeit sucht eine Methode auszuarbeiten, die principiell von den bisher angewandten verschieden ist: sie ist nämlich als indirect anzusehen. Hr. Professor Braun schlug mir vor, dieselbe auf folgendem Princip auszuarbeiten[4]): „Der oscillirende Strom gabelt sich zwischen einer Selbstinduction und dem einen Thermometerdraht eines Differentialthermometers einerseits, einem inductionslosen (elektrolytischen) Widerstand und dem zweiten Thermometer andererseits. Indem man die Wärmewirkung in beiden Drähten gleich macht, sucht man einen Ohm'schen Widerstand, welcher ebenso gross ist, wie der scheinbare inductive, wodurch bei gegebener Selbstinduction sich die Schwingungszahl bestimmt.“ Es sei hier erwähnt, dass das Princip der Bestimmung der Schwingungsdauer aus dem Vergleich von Ohm'schem und inductivem Widerstand bereits schon von Rutherford[5]) u. a. verwendet wurde.

Die Anwendung einer indirecten Methode erschliesst ein grösseres Gebiet, birgt aber freilich auch einen Nachteil, welcher aus folgendem ersichtlich wird: Das zahlenmässige Ergebnis einer indirecten Messung leitet sich aus Formeln ab, welche zu ihrer Begründung einiger vereinfachenden Annahmen bedürfen. So ist z. B. die quasistationäre Verteilung des

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **121.** p. 193, 351. 1864.
2) J. Trowbridge u. W. Duane, Phil. Mag. (5) **40.** p. 223. 1895.
3) L. Decombe, Comp. rend. **132.** p. 1037. 1901.
4) F. Braun, Drahtlose Telegraphie p. 66. 1901.
5) E. Rutherford, Phil. Transactions **189.** p. 1—24. 1897.

Stromes als bestehend angenommen. Wie weit aber letztere Annahme sich rechtfertigen lässt, d. h. brauchbare Resultate liefert, kann nur das Experiment entscheiden. Wir bemerken noch folgendes: Die Richtigkeit der Methode kann auf folgendem Wege Bestätigung finden. Wie bekannt, lässt sich die Schwingungsdauer eines Flaschenkreises nach der Formel:

$$\tau = 2\pi\sqrt{Lc},$$

wo L der Selbstinductionscoefficient des Kreises, c die Capacität, direct berechnen. Indem man also einen Flaschenkreis von bekannten Dimensionen baut, und die Schwingungsdauer derselben berechnet, andererseits die letztere mittels der Methode bestimmt, kann man aus der mehr oder weniger vollständigen Uebereinstimmung beider Werte auf die Richtigkeit der Methode direct einen Schluss ziehen.

I. Abschnitt.

Wir wenden uns zunächst zur theoretischen Untersuchung der Vorbedingung, welche für die praktische Verwendbarkeit der Methode unerlässlich sind. Es muss nämlich eine Anordnung des Apparates gebraucht werden, welche uns die Sicherheit gewährt, dass die ursprüngliche Schwingungsdauer der zu untersuchenden Entladung durch das Anlegen des Apparates nicht verändert wird.

Es ist ausserdem noch folgendes zu bemerken:

Wir haben schon oben erwähnt, dass die Schwingungsdauer sich aus dem Selbstinductionscoefficienten des einen Zweiges und dem Ohm'schen Widerstand, welcher die Wärmewirkung in beiden Thermometerdrähten gleich macht und welchen wir in Folgendem kurz als „äquivalenten Widerstand“ bezeichnen wollen, berechnen lässt.

Wir kommen weiter darauf zu sprechen, in welcher Weise das Differentialthermometer zur Gewinnung einer Nullmethode dient, welche den Schluss auf die Gleichheit der Wärmewirkungen gestattet, d. h. auf das Bestehen der Relation:

$$\int (i_1^2 - i_2^2)\, dt = 0.$$

Wird aber diese Relation als bestehend angenommen und heisst p_1 der Selbstinductionscoefficient des einen Zweiges,

w_2 der Wert des äquivalenten Widerstandes, so ergiebt dieselbe im Falle eines reinen Sinusstromes $i = \sin nt$ für n den Wert $n = w_2/p_1$.

Diese Formel ist eine Vereinfachung der allgemeineren, welche unter der Voraussetzung gewonnen ist, dass der Ohm'sche Widerstand der Spule mit Selbstinduction gegen np vernachlässigt werden darf, was bei Anwendung von so hohen Schwingungszahlen, wie man sie bei Entladung von Condensatoren vor sich hat, stets erlaubt ist.

Es muss nun durch die folgende Rechnung gezeigt werden, dass auch bei Condensatorentladungen, wo wir es nicht mit einem einfachen Sinusstrom zu thun haben, unter gewissen Voraussetzungen noch immer dieselbe Relation statthat.

Es sei zunächst folgendes bemerkt:

Wir nehmen in allen unseren Rechnungen an, dass alle Ströme „quasistationär" sind, d. h. dass die Stromintensität in allen Punkten der Stromcurve gleiche Phase hat. Streng gilt bekanntlich letzteres bei den veränderlichen Strömen nie, und unsere Annahme will also nur bedeuten, dass alle in Betracht kommenden Längen klein sind im Vergleich zu den Wellenlängen. Nur unter dieser Annahme gelten die weiter benutzten Gleichungen. Auch hier kann endgültig nur das Experiment entscheiden, welches Verhältnis als klein genug anzunehmen ist, um der Bedingung des quasistationären Zustandes zu genügen. Indessen ist es wünschenswert, doch ein Urteil über dieses Verhältnis zu gewinnen, was einfach durch die Angabe aller auf's Minimum reducirten, im Instrumente vorkommenden Längen geschehen kann.

Es wurde in unserem Apparat bei der im zweiten Abschnitt beschriebenen Modification (Fig. 2) die grösste vorkommende Länge etwa auf 1,5—2 m reducirt. Es scheint somit höchst wahrscheinlich, dass die Stromverteilung bei 8—10 Millionen Schwingungen pro Secunde noch mit genügender Genauigkeit als quasistationär angesehen werden kann.

Es sei aber folgendes bemerkt: Die Verteilung muss quasistationär im Instrumente sein, kann dagegen beliebig in den Teilen des schwingenden Systems werden. Dann misst das Instrument die Schwingungsdauer der an seinen Enden vorhandenen Spannung. Damit ist die Möglichkeit gegeben,

erstens den Gültigkeitsbereich der Formel $\tau = 2\pi\sqrt{Lc}$ in manchen Fällen festzustellen, dann aber auch die Schwingungsdauer der Spannung an den Condensatorplatten auch noch in den Fällen zu ermitteln, in welchen die Formel $\tau = 2\pi\sqrt{Lc}$ infolge der nicht quasistationären Verteilung im Schliessungskreise keine Anwendung mehr findet.

Theoretischer Teil.

Die thatsächliche Versuchsanordnung ist aus Figg. 1 u. 2 zu ersehen.

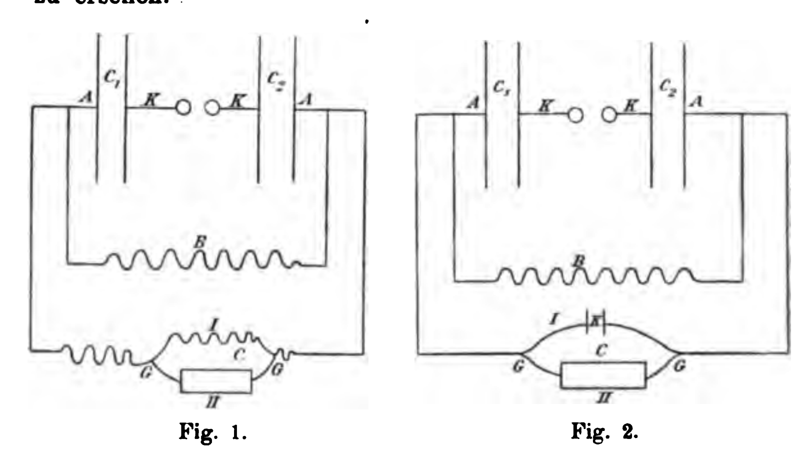


Fig. 1. Fig. 2.

c_1 und c_2 sind zwei Condensatoren, deren äussere Belegungen erstens durch *ABA* verbunden sind. Der Ohm'sche Widerstand dieses Kreises heisse *W*, seine Selbstinduction *L*. Diese Teile sind bei den beiden Anordnungen dieselben. Die äusseren Belegungen der Condensatoren sind noch durch den Nebenschluss *ACA* verbunden, der sich wiederum verzweigt. In der Fig. 1 besteht der unverzweigte Teil des Nebenschlusses aus Ohm'schem Widerstand und Selbstinduction. Der Zweig I enthält eine Selbstinduction, der Zweig II einen inductionslosen Widerstand. In dem der Fig. 2 entsprechenden Falle enthält der unverzweigte Teil einen inductionslosen Widerstand *w*. Der Zweig I enthält einen Condensator *K*, der Zweig II einen inductionslosen Widerstand. Es handelt sich in letzter Linie darum, die Stromstärken in I und II zu finden.

Bei genauer Durchrechnung werden aber die Resultate infolge der Complicirtheit unübersichtlich. Wir wollen deshalb folgendermaassen verfahren. Wir nehmen an, dass in beiden Fällen der Nebenschluss unverzweigt ist und schreiben ihm zu: im ersten Fall einen Widerstand w und einen Selbstinductionscoefficienten p.

Diese Annahme rechtfertigt sich dadurch, dass, wie aus weiterem folgt, die Werte der Selbstinduction und des Widerstandes, falls sie nur gross genug genommen werden, gar nicht in Betracht kommen.

Im zweiten Falle wollen wir annehmen, dass der Nebenschluss bloss inductionslosen Widerstand enthält, was sich durch den grossen Wert von dem inductionslosen Widerstand des unverzweigten Teiles des Nebenschlusses und den kleinen Wert von K rechtfertigen lässt.

Nachdem wir die Stromstärke in dem Nebenschluss ACA, d. h. im unverzweigten Teile desselben gefunden haben werden, bestimmen wir die Strömstärken in beiden Zweigen I und II. Wir gehen von den Gleichungen aus, die für ein Stromnetz gelten, in dem keine elektromotorischen Kräfte vorhanden sind.[1])

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \sum i = 0 \text{ für jeden Verzweigungspunkt,} \\ \sum \left(w_K + \dfrac{P_K}{c_K} + p_K \dfrac{\partial i_K}{\partial t}\right) = 0, \quad \dfrac{\partial P_K}{\partial t} = i_K \end{array}\right.$$

für einen vollen Umlauf, wo w_K, p_K Widerstand, bez. Selbstinductionscoefficient des Zweiges K, c_K die Capacität des Condensators, welchen der k^{te} Zweig enthält, P_K dessen Ladung.

Wir wenden diese Gleichungen auf den ersten Fall an, wo der Nebenschluss Ohm'schen Widerstand w und Selbstinduction p enthält.

Es bedeutet i die Stromstärke im unverzweigten Teil von ACA.

Wir bezeichnen weiter mit: L den Selbstinductionscoefficienten von ABA, W seinen Widerstand, J die Stromstärke.

---

1) E. Cohn, Das elektromagnetische Feld p. 353. 1900.

Wir wollen den Widerstand von den Zuleitungsdrähten der Funkenstrecke sowohl als denjenigen der Funkenstrecke selber als verschwindend klein annehmen. Wir bemerken weiter: Aus den Gleichungen (1) folgt sofort, dass wir die symmetrische Anordnung der Figur durch eine unsymmetrische ersetzt denken können, indem wir die beiden Condensatoren c_1 und c_2 durch einen einzigen von der Capacität:

$$c = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}$$

ersetzen.

Wenden wir nun die Gleichungen (1) auf den vollen Umlauf ABA, sodann auf den Umlauf ACA an, so erhalten wir zwei folgende Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} L \dfrac{\partial^2 J}{\partial t^2} + W \dfrac{\partial J}{\partial t} + \dfrac{J + i}{c} = 0\,, \\ p \dfrac{\partial^2 i}{\partial t^2} + w \dfrac{\partial i}{\partial t} + \dfrac{J + i}{c} = 0\,. \end{cases}$$

Beide Gleichungen haben folgende Eigenschaft in Bezug auf die Coefficienten. Es ist

$$\frac{1}{\sqrt{pc}} \text{ bez. } \frac{1}{\sqrt{Lc}}$$

viel grösser als

$$\frac{w}{p} \text{ bez. } \frac{W}{L}\,.$$

Um das Gesagte zu stützen, nehmen wir ein Beispiel. Die Zahlen sind aus unseren Versuchen entnommen und abgerundet.

$$L = 6.5\,.\,10^3 \text{ cm}, \quad W = 10^8 \text{ cm sec}^{-1}, \quad c = \frac{1{,}700}{9{,}10^{20}} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2;$$

$$\frac{W}{L} = 1{,}5\,.\,10^4 \text{ sec}^{-1}, \quad \frac{1}{\sqrt{Lc}} = 10^7 \text{ sec}^{-1}.$$

Aus den Gleichungen ergiebt sich durch Elimination von J folgende Gleichung für i

$$(3) \quad \frac{\partial^3 i}{\partial t^3} + \left(\frac{w}{p} + \frac{W}{L}\right)\frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + \left(\frac{1}{cp} + \frac{1}{cL} + \frac{wW}{pL}\right)\frac{\partial i}{\partial t} + \frac{w + W}{pLc}\, i = 0.$$

Das vollständige Integral dieser Gleichung ist

$$i = A e^{-\alpha t} + B e^{-\beta t} \sin \gamma t + C e^{-\beta t} \cos \gamma t,$$

wenn $-\alpha$, $-\beta \pm i\gamma$ die Wurzeln der algebraischen Gleichung

$$\text{(3a)} \quad z^3 + \left(\frac{w}{p} + \frac{W}{L}\right) z^2 + \left(\frac{1}{cp} + \frac{1}{cL} + \frac{wW}{pL}\right) z + \frac{w + W}{pLc} = 0.$$

Wenn wir berücksichtigen, dass, wie schon oben bemerkt, w/p und W/L sehr kleine Grössen im Vergleich mit $1/\sqrt{pc}$ sind, so erhalten wir folgende Werte für α, β, γ, die sich direct durch Auflösung der Gleichung (3a) mittels der cardanischen Formel ergeben.

$$\alpha = \frac{w + W}{p + L}, \qquad \beta = \frac{1}{2}\left(\frac{w}{p} + \frac{W}{L} - \frac{w + W}{p + L}\right),$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{c}\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{L}\right)}.$$

Da aber $2\pi\sqrt{cL}$ die Schwingungsdauer des Systems ABA für sich genommen ist, so folgt, dass, wenn wir w und p sehr gross im Vergleich mit W, L nehmen, das Anlegen des Zweiges ACA nichts an der Schwingungsdauer des Systems ändert.

Die Anfangsbedingungen für J und i sind:

$$\text{Zur Zeit } t = 0, \quad J = 0, \quad i = 0.$$

Aus den Differentialgleichungen werden von den obigen Anfangsbedingungen folgende Gleichungen abgeleitet:

$$A + C = 0,$$

$$-\alpha A + \gamma B - \beta C = \frac{P}{cp},$$

$$\alpha^2 A - 2\beta\gamma B + (\beta^2 - \gamma^2) C = -\frac{wP}{cp^2},$$

woraus sich

$$\frac{C}{B} = -\frac{A}{B} = \frac{\gamma\left(2\beta - \frac{w}{p}\right)}{\gamma^2 - \frac{w}{p}\alpha - \frac{w}{p}\beta}$$

ergiebt.

Da α und β klein im Vergleich mit γ sind, so können wir die Stromintensität $i = B e^{-\beta t} \sin \gamma t$ annehmen.

Wir gehen zur Berechnung der Stromstärken in I und II über.

Sind i_1 und i_2 die Stromintensitäten in I und II, so erhalten wir aus (1) für i_1 die Gleichung:

$$(4)\qquad \frac{\partial i_1}{\partial t} + \frac{w_2}{p_1} i_1 - \frac{w_2}{p_1} B e^{-\beta t} \sin \gamma t = 0$$

(w_1 ist gegen w_2 zu vernachlässigen). Es ist hier w_1, p_1 Widerstand bez. Selbstinduction des Zweiges I, w_2 der inductionslose Widerstand von II; für i_1 bekommen wir:

$$i_1 = m e^{-\beta t} \sin \gamma t + n e^{-\beta t} \cos \gamma t - n e^{-r t},$$

wenn

$$r = \frac{w_2}{p_1}; \quad m = \frac{B r^2}{p^2 + \gamma^2}; \quad n = \frac{B \gamma r}{r^2 + \gamma^2};$$

es ist weiter

$$i_2 = (B - m) e^{-\beta t} \sin \gamma t - n (e^{-\beta t} \cos \gamma t - e^{-r t}).$$

Setzen wir die gefundenen Ausdrücke für i_1 und i_2 in die Relation

$$\int\limits_0^\infty (i_1^2 - i_2^2)\, d t = 0,$$

so erhalten wir, indem wir berücksichtigen, dass die Werte von α und β sehr klein sind, im Vergleich mit denjenigen von γ,

$$(5)\qquad r = \gamma \text{ oder } \gamma = \frac{w_2}{p_1},$$

die Schwingungsdauer τ ergiebt sich

$$\tau = 2 \pi \frac{p_1}{w_2}.$$

Für den zweiten Fall (Fig. 2), in welchem der Nebenschluss inductionslosen Widerstand enthält, ist die Rechnung von Mizuno[1]) durchgeführt. Es ergiebt sich, dass, wenn der Widerstand des Nebenschlusses w gross ist im Vergleich mit W und ausserdem

$$\frac{L}{w c}$$

klein gegen W, so verläuft die Entladung so als ob der Nebenschluss fehlte. Im Nebenschlusse selbst ist aber die Stromstärke ebenfalls eine gedämpfte Sinusfunction von derselben Periode und Dämpfung wie im Kreis ABA.

1) T. Mizuno, Ann. d. Phys. 4. p. 811. 1901.

Um nun für diesen Fall die Stromstärken in I und II zu finden, bekommen wir folgende Gleichungen:

$$(6) \qquad \frac{P_1}{K} = w_2 i_2, \quad i_1 + i_2 = i = B e^{-\beta t} \sin \gamma t, \quad \frac{\partial P_1}{\partial t} = i_1,$$

hierin ist K die Capacität des Condensators, welchen der Zweig I enthält, P_1 dessen Ladung. Es ist ferner w_2 der Ohm'sche Widerstand des Zweiges II i_1 und i_2 die bez. Stromstärken.

Durch Elimination von i_1 und P_1 erhalten wir für i_2 folgende Gleichung:

$$(4\,a) \qquad \frac{\partial i_2}{\partial t} + \frac{i_2}{K w_2} - \frac{B e^{-\beta t} \sin \gamma t}{K w_2} = 0.$$

Diese Gleichung ist nun der Gleichung (4) der vorigen Seite identisch, wenn wir nur statt

$$\frac{w_2}{p_1} \text{ die Grösse } \frac{1}{K w_2}$$

einsetzen, oder also

$$r = \frac{1}{K w_2}.$$

Wir bekommen also wiederum, wenn wir die aus den Gleichungen (6) und (4a) erhaltenen Werte für i_1 und i_2 in die Relation

$$\int_0^\infty (i_1^2 - i_2^2)\, d t = 0$$

einsetzten,

$$r = \gamma \quad \text{oder} \quad \gamma = \frac{1}{K w_2}.$$

Die Schwingungsdauer τ ergiebt sich also in diesem Falle $\tau = 2 \pi w_2 K$.

Wir haben in unseren Rechnungen mit den Constanten der Stromleiter und mit Capacitäten operirt, wobei wir keine Rücksicht darauf nahmen, dass die Werte der Constanten bei veränderlichen und stationären Strömen verschieden ausfallen.

Wir wollen nun das Abgeleitete rechtfertigen, indem wir folgendermaassen verfahren. Wir teilen alle in Betracht kommenden Constanten in zwei Classen. Die erste enthält die Constanten, die in der Endformel nicht vorkommen, die zweite die übrigen. Von den ersten haben wir nur zu zeigen, dass alle gemachten Vernachlässigungen noch immer erlaubt

sind. Die Veränderung des Widerstandes und des Selbstinductionscoefficienten bei sehr schnellen Schwingungen rührt bekanntlich von der ungleichmässigen Verteilung der Stromlinien im Querschnitte eines Leiters her. Die Formeln, die die Aenderung des Widerstandes eines gradlinigen Drahtes als Function der Schwingungsdauer angeben, sind von Stephan und Lord Rayleigh angegeben worden. Es ist annähernd für einen gradlinigen Draht; falls wir mit w' den veränderten Widerstand bezeichnen

$$w' = w \pi a \sqrt{\frac{n \mu}{\sigma}},$$

wo w der Widerstand für constante Ströme, a der Radius des Drahtes, n der Schwingungszahl, μ die magnetische Permeabilität, σ der specifische Widerstand in absoluten Einheiten.

Nehmen wir $n = 2{,}10^6/\text{Sec.}$, $a = 0{,}05$ cm, und da für Kupfer $\sigma = 1650$, erhalten wir somit $w' = 5\,w$; wir sehen also, dass, obwohl die Widerstände der Drähte ganz beträchtlich vergrössert werden, die gemachten Vernachlässigungen noch immer erlaubt sind. In der Endformel kommen Widerstände von Drähten gar nicht vor.

Was nun die Selbstinductionscoefficienten betrifft, so sieht man aus der obenerwähnten Arbeit von Stephan, dass, falls die Spulen aus unmagnetischem Material gemacht sind, der Wert derselben nur unmerklich von dem für stationäre Ströme berechneten verschieden ist. Wir können also die aus den Formeln berechneten, bez. durch bekannte Methoden bestimmte Selbstinductionscoefficienten auch für die schnellen Schwingungen als richtig annehmen.

Es bleibt noch zu zeigen, dass die Werte von den übrigen in der Endformel enthaltenen Constanten (Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten) aus stationären Messungen zu entnehmen sind.

Was den elektrolytischen Widerstand betrifft, so wurde sowohl theoretisch als experimentell von mehreren Autoren der Nachweis geliefert, dass derselbe sich bei Benutzung von Wechselströmen von einer noch viel grösseren Frequenz als wir es hier vor uns haben, nicht ändert. Der Grund liegt in einer geringen Ausbreitung der Stromlinien infolge des grossen specifischen Widerstandes des Elektrolyten.

Nach einer Rechnung von Stephan[1]) ist es z. B. für die bestleitende Schwefelsäure die Dichtigkeit der Stromlinien an der Oberfläche des mit dem Elektrolyten gefüllten Röhre von 1 cm Durchmesser von der Dichte in der Axe der Röhre nur um 0,8 Proc. verschieden bei 50 Millionen Schwingungen pro Sec. Der experimentelle Nachweis ist durch die Arbeiten von Cohn[2]), Udny Jule[3]), J. J. Thomson[4]), Nernst[5]) u. a. geliefert.

Die Nullmethode.

Wir haben oben gesagt, dass wir für das Auffinden des äquivalenten Ohm'schen Widerstandes uns des Differentialthermometers bedienen. Es wird hier wohl am Platze sein, sowohl auf die Einrichtung als auch auf die Verwendung des-

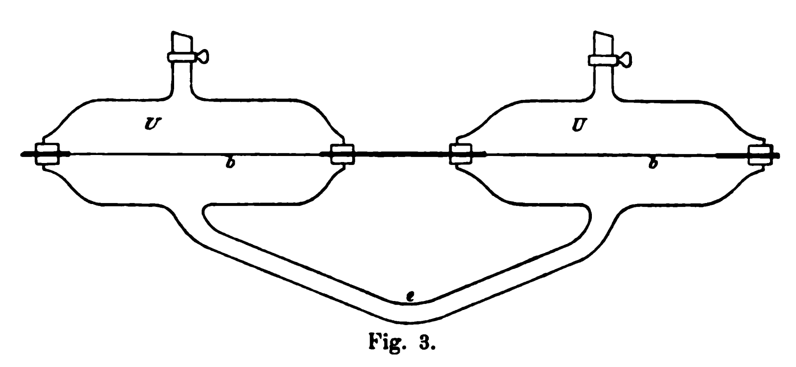


Fig. 3.

selben zur Gewinnung einer Nullmethode näher einzugehen. Das von uns benutzte Thermometer bestand aus zwei gleichen weiten Glasröhren *U*, die durch eine gebogene Röhre *e* verbunden sind. *b* ist ein feiner Platindraht (0,25 mm Durchmesser), der an Kupferdrähte angelötet ist. Die Länge der Ballons betrug in unserem Instrument 17 cm, der Durchmesser 4,5 cm. Die Drähte müssen möglichst gut ausgezogen sein, damit sie wenig Selbstinduction besitzen. Ihr Ohm'scher Widerstand ist gegen den Widerstand des Zweiges II, ihre

1) J. Stephan, Wied. Ann. **41.** p. 411. 1890.
2) E. Cohn, Wied. Ann. **21.** p. 667. 1884.
3) Udny Jule, Wied. Ann. **50.** p. 742. 1893.
4) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **45.** p. 269. 1889.
5) W. Nernst, Wied. Ann. **60.** p. 601. 1897.

Selbstinduction gegen die Selbstinduction des Zweiges I zu vernachlässigen. Ferner sollen die Widerstände in den beiden Ballons untereinander gleich sein. Die absolute Gleichheit ist nicht erforderlich, wie man es aus der nachstehenden Betrachtung ersehen kann. Das Auffinden des Nullpunktes wird indessen durch die Gleichheit der Widerstände bedeutend erleichtert. In der Verbindungsröhre befindet sich ein Tropfen von einer leichten Flüssigkeit (Alkohol).

Die Gleichheit der Widerstände wird geprüft, indem man beide Drähte hintereinander schaltet. Alsdann muss der Tropfen ruhen oder sich nur wenig von seiner Ruhelage entfernen.

Das Differentialthermometer wird nicht direct in die Verzweigung eingeschaltet. Es wird vielmehr mittels eines Commutators eine solche Einrichtung getroffen, dass eine von den beiden folgenden Verbindungen hergestellt werden kann.

Bei der ersten Stellung des Commutators die Verbindung (I 1) und (II 2), bei der zweiten die Verbindung (I 2) und (II 1).

Die Lage des Tropfens wird mittels eines Horizontalmikroskops beobachtet. Wir haben schon erwähnt, dass sich im Zweige I die constante Selbstinduction befindet. Der Zweig II enthält den regulirbaren Ohm'schen Widerstand. Es wird nun verlangt, den Widerstand in II so lange zu reguliren, bis die gewünschte Relation

$$\int (i_1^2 - i_2^2)\, dt = 0$$

zwischen den Stromintensitäten in den beiden Zweigen eintritt. Wir müssen also zeigen, welche Angabe des Differentialthermometers den Schluss auf das Bestehen dieser Relation gestattet.

Es werde zunächst der Strom geschlossen. Der Tropfen in der Verbindungsröhre des Thermometers verschiebt sich alsbald aus seiner Symmetrielage, bleibt aber nach einiger Zeit in der veränderten Stellung ruhig. Beim Umschlagen der Wippe ändert der Tropfen im Allgemeinen seine Lage. Bei einer gewissen Grösse des Widerstandes in II, die man durch Regulirung leicht erreichen kann, reagirt nun der Tropfen nicht mehr auf das Commutiren.

Wie leicht zu ersehen, ist das nur bei

$$\int (i_1^2 - i_2^2)\,dt = 0$$

möglich, wo i_1 und i_2 die entsprechenden Stromintensitäten in I bez. II sind. Denn nach dem Eintreten der Ruhelage des Tropfens ist

$$\text{in Ballon 1} \quad p_1 v_1 = R\,(T + \varphi_1(a))$$
$$\text{in Ballon 2} \quad p_1 v_2 = R\,(T + \varphi_2(b))$$

wo

$$a = \int i_1^2\,dt, \quad b = \int i_2^2\,dt,$$

φ_1, φ_2 sind nicht näher definirbare Functionen, woraus

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T + \varphi_1(a)}{T + \varphi_2(b)}.$$

Dies gilt für die Verbindung (1, I), (2, II).

Nach dem Commutiren, d. h. nach der Herstellung der Verbindung (1, II), (2, I) bleibt dieselbe Beziehung bestehen, da der Tropfen seine Lage nicht ändert, nur sind a und b vertauscht, also:

$$\frac{T + \varphi_1(a)}{T + \varphi_2(b)} = \frac{T + \varphi_1(b)}{T + \varphi_2(a)}.$$

Da aber φ_1 und φ_2 mit wachsenden Argumenten wachsen, so kann diese Beziehung nur statthaben, wenn $a = b$ ist.

Bezeichnen wir nun diejenige Lage des Tropfens als Nulllage, die die Commutation gestattet, so ist damit bewiesen, dass das Auffinden der Nulllage zu der Bestimmung des äquivalenten Widerstandes führt. Es soll noch folgendes bemerkt werden: Der Commutator muss eine sehr schnelle Commutation gestatten. Nur in diesem Falle gelingt es, den Widerstand zu finden, bei welchem das Commutiren den Tropfen in Ruhe lässt; wird nämlich der Strom beim Umschlagen des Commutators, wenn auch für eine relativ kurze Zeit, unterbrochen, so fängt der Tropfen an, sich nach seiner Symmetrielage zu bewegen, die ja im Allgemeinen von der Nulllage verschieden. Bei sehr schnellem Umschlagen gelingt es jedoch, den Tropfen in seiner Ruhelage zu erhalten. In den weiter zu beschreibenden Versuchen wurde eine sechspolige Pohl'sche Wippe gebraucht, die bei einiger Uebung das Gewünschte sehr gut leistete.

Die oben beschriebene Nullmethode ist vor allem, wie es auch Braun[1]) hervorhebt, von dem Uebelstande anderer mit dem Quadrate der Stromstärke arbeitenden Nullmethoden frei, welche auf directes Nullmachen der Wärmewirkung hinausspielen. Denn die letztere ist eben als mit $(di)^2$ proportional zu gering, die Methode zu unempfindlich. Hier dagegen ist die Differenz der Wirkungen mit $i\,di$ proportional und kann daher durch Vergrösserung von i wenigstens theoretisch beliebig gross gemacht werden.

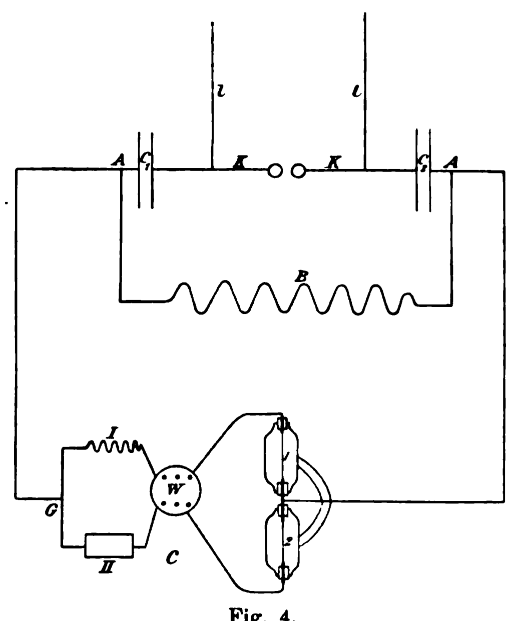


Fig. 4.

Es bedeuten l l Drähte, die zu den Polen eines Transformators führen; als solches wurde ein Inductorium gebraucht, das durch den Wechselstrom der Centrale gespeist wurde.

Die Grösse der Funkenstrecke variirte bei unseren Versuchen zwischen 1,5 und 4 mm.

Die anderen Bestandteile der hier skizzirten Versuchsanordnung sind im Text beschrieben.

1) F. Braun, Drahtlose Telegraphie p. 66.

II. Abschnitt.

Wir gehen nun zur Beschreibung der angestellten Versuche über, deren Resultate sowohl die oben besprochene Verification der Methode enthalten, als auch einen Schluss über die Grenzen der Anwendbarkeit derselben gestatten. Die Versuchsanordnung ist aus der Fig. 4 ersichtlich. Es wurde stets mit symmetrischer Versuchsanordnung gearbeitet. Als Capacitäten wurden verschiedene Combinationen von sechs Leydener Flaschen gebraucht.

Die Capacität derselben wurde mittels der Stimmgabelunterbrechermethode bestimmt und die Grössen derselben ergaben sich von 1400—2500 (cm). In der weiter unten folgenden Tabelle ist die Verteilung der Capacitäten auf beiden Seiten bei jedem einzelnen Versuche angegeben. Der Schliessungskreis wurde stets so gewählt, dass sein Selbstinductionscoefficient sich aus den Dimensionen berechnen liess. Es standen zur Verfügung:

1. Eine kurze weite Rolle von 25 Windungen, von mittlerem Radius 11,75 cm, deren Selbstinductionscoefficient sich aus den Dimensionen berechnen liess und nach der Stephan'schen Formel $3 . 10^6$ cm ergab.

2. Ein ringförmiges Solenoid, dessen Selbstinductionscoefficient $L = (79)^2$ cm betrug. Radius der Solenoidenaxe = 8 cm. Radius der Windungen 0,75. Gesamte Zahl der Windungen 180.

3. Endlich wurde als Leiter mit kleiner Selbstinduction ein quadratförmiges Stück Draht gebraucht, dessen Selbstinductionscoefficient sich nach der Formel von Wien[1]) berechnen liess.

Die Rechnung ergab $L = 1400$ cm.

Die verschiedenen Combinationen der oben besprochenen Teile lieferten also das schwingende System, dessen Schwingungsdauer einerseits aus den bekannten Dimensionen sich nach der Formel

$$\tau = 2\pi\sqrt{L c}$$

direct berechnen liess, andererseits aber davon unabhängig mit der auseinandergesetzten Methode bestimmt wurde. Wir geben unten die Zahlen an, welche die Uebereinstimmung der beiden

1) M. Wien, Wied. Ann. 53. p. 330. 1894.

Resultate zu übersehen gestatten. Hier soll nun etwas eingehender die Beschaffenheit des im Zweige *ACA* befindlichen Messinstrumentes besprochen werden. Das Instrument besteht aus einem unverzweigten Teil, in dem sowohl Ohm'scher Widerstand als Spulen mit Selbstinduction eingeschaltet werden können. Der Zweck der Einschaltung derselben ist, den Ohm'schen bez. den inductiven Widerstand des ganzen Zweiges *C* den Anforderungen auf p. 131 gemäss genügend gross machen zu können. In *g* gabelt sich der Stammstrom des Instrumentes zwischen einer Selbstinduction und einem Ohm'schen Widerstand, die ihrerseits durch den Commutator *W* mit den Ballons des Thermometers in der schon beschriebenen Weise zusammenhängen. Als Selbstinduction wurde eine kurze weite Rolle gebraucht, die der oben beschriebenen ganz gleich war und deren Selbstinductionscoefficient also 3.10^5 cm betrug. Doch war diese Selbstinduction nicht die einzige, die im Laufe der Versuche an dieser Stelle gebraucht wurde. Es konnte vielmehr dieselbe verdoppelt werden, was durch Einschalten einer zweiten Spule bewirkt wurde. Die anzuwendende Selbstinduction muss, sowohl im Vergleich mit der Selbstinduction der Zuleitungsdrähte, sowie auch der Thermometerdrähte möglichst gross genommen werden. Den inductionslosen Widerstand des Zweiges lieferte eine 1 cm breite Röhre, die mit einer stark verdünnten wässerigen Lösung von Zinksulfat gefüllt war. Die Elektroden bestanden aus Zinkblech. Die eine war fest, die andere von empfindlicher Verschiebbarkeit. Es wurde eine Vorrichtung getroffen, die den elektrolytischen Widerstand in einen Zweig einer Wheatstone'schen Brücke bequem nach dem Versuche einzuschalten gestattete, sodass der Wert des äquivalenten Widerstandes jedesmal direct gemessen wurde. Da die Eigenschaften des elektrolytischen Widerstandes für das richtige Functioniren des Apparates von grosser Wichtigkeit ist, müssen wir etwas genauer auf die einzuhaltenden Maasse und auf die möglichen Fehlerquellen eingehen. Wir haben schon oben darauf hingewiesen, dass, wenn die Röhre nicht zu breit ist, und der Elektrolyt nicht zu grosse Leitfähigkeit besitzt, eine Aenderung des Widerstandes infolge des Auseinandertretens der Stromlinien nicht zu befürchten ist. Eine weitere Ueberlegung lehrt uns andererseits, dass

auch eine zu geringe Leitfähigkeit für unsere Zwecke unzulässig ist, was sich aus folgenden Ausführungen ergiebt: Nimmt man eine Flüssigkeit von geringer Leitfähigkeit, so müssen die Elektroden zu nahe aneinander gebracht werden und die Zelle bildet einen Condensator von einer beträchtlichen Capacität. Beachtet man nämlich, dass die Dielektricitätsconstante von schlechtleitenden Flüssigkeiten sehr gross ist, so wird es leicht verständlich, dass auch bei ziemlich grosser Entfernung der Elektroden die Capacität des Condensators einen beträchtlichen Wert annehmen kann. Die Entfernung der Elektroden darf somit nie unter 4—5 cm sinken. Die Wirkung der Capacität ist die folgende: Stützen wir uns auf die Thatsache, dass bei einem Sinusstrom die Form des Ohm'schen Gesetzes für einen Leiter, der Capacität besitzt, aufrecht erhalten werden kann, indem man den Widerstandsoperator einführt, so gelangen wir zu dem Schluss, dass bei Wechselstrom die elektrolytische Zelle nicht mehr den wahren Ohm'schen Widerstand w hat, sondern vielmehr der in Betracht kommende Widerstand w', durch die Formel:

$$\frac{1}{w'} = \sqrt{\frac{1}{w^2} + (c' n)^2}$$

definirt ist. Dabei ist $i = a \sin n t$ und c' die Capacität des von der Zelle gebildeten Condensators. Wir sehen also, dass bei grossen n der Wert w' von w beträchtlich abweicht. Wird nun nach dem Versuche der Widerstand der Zelle mit der Brücke bestimmt, so bekommt man w infolge der kleineren Grösse von n. Der Abstand der Elektroden in unseren Versuchen ging, wie gesagt, nie unter den Wert von 5 cm herunter. Es sei hier bemerkt, dass an diese Betrachtungen sich eine Methode zur Bestimmung der Dielektricitätsconstanten von relativ gut leitenden Flüssigkeiten anknüpfen lässt, deren weitere Ausarbeitung wir uns für später vorbehalten.

Eine weitere eventuell eintretende Aenderung des elektrolytischen Widerstandes kann ihre Ursache in der Erwärmung der Elektrolyten durch den durchgehenden Strom haben. Auch diese Fehlerquelle kann infolge des grossen Temperaturcoefficienten von Elektrolyten ziemlich bedeutend werden. Ob nun die Erwärmung gross genug ist, um einen Einfluss auf die Einstellung auszuüben, erkennt man am besten bei der Ein-

stellung selbst. Wenn nämlich letzteres der Fall ist, so ist es erstens sehr schwer, die Nulllage zu finden, — ist sie aber einmal gefunden, so bleibt sie nicht constant, d. h. der Tropfen ändert seine Lage beim nochmaligen Commutiren. Die Nulllage wird wieder erreicht, wenn man den elektrolytischen Widerstand um etwas vergrössert. Man vermeidet diesen Fehler, indem man einfach mit schwächeren Strömen arbeitet, was man durch Vergrösserung des Ballastwiderstandes erreicht; dies ist wohl nicht immer zu empfehlen, da die Belastung die Empfindlichkeit der Methode herabdrückt. Oder man nimmt besser leitende Flüssigkeit, was wohl das Vorteilhafteste ist, oder man macht endlich die Röhre breiter.

Was endlich die störende Wirkung der Polarisation betrifft, so wurde von Kohlrausch gezeigt, und von Nernst experimentell bestätigt, dass die letztere gar nicht in Betracht kommt, falls man mit Strömen von so hoher Frequenz arbeitet, wie man sie bei Condensatorenentladungen vor sich hat.

Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Bestimmung von Schwingungsdauern. Es bedeuten c_1 und c_2 die Capacität auf der linken bez. rechten Seite, c ist die resultirende Capacität

$$c = \frac{c_1\, c_2}{c_1 + c_2}\,.$$

L ist der Selbstinductionscoefficient in ABA, w_2 der Wert des äquivalenten Widerstandes, τ_1 die berechnete Schwingungsdauer, τ die mit der Methode gewonnene.

c_1	c_2	$c = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}$	L	w_2	τ	$\tau_1 = 2\pi\sqrt{LC}$
5620 cm	6380	3000	$3{,}10^5$ cm	320 Ω	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$
3920	3160	1700	$3{,}10^5$	420	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
1400	1660	750	$3{,}10^5$	650	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$3{,}14 \cdot 10^{-6}$
5629	6380	3000	$(79)^2$	2030	$9{,}2 \cdot 10^{-7}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
3920	3160	1700	$(79)^2$	2760	$7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$

Bei den Bestimmungen der drei ersten Zahlen, d. h. bei relativ grossen Schwingungsdauern, befanden sich im Stamme als Belastung zwei Spulen von 100 Windungen, deren Selbstinductionscoefficient etwa das 20 fache von der Spule in I betrug. Die Vergrösserung der Belastung rief keine merkliche Aenderung des äquivalenten Widerstandes hervor. Bei den

Bestimmungen der zwei letzten Zahlen liegen die Verhältnisse ganz anders. Die Zahlen wurden gewonnen, indem sich keine Spule im Stamme befand. Das Einschalten derselben gab ein von dem oben erwähnten abweichendes Resultat. Es ergab sich nämlich, für die Versuchsanordnung, welche der fünften Zeile der Tabelle entspricht, die Schwingungsdauer $8,5 \, . \, 10^{-7}$. Das Einschalten eines Kupferdrahtes von 25 m Länge beeinflusste die Resultate in einem noch viel höheren Grade.

Ferner wurden noch weitere Veränderungen vorgenommen. Die Selbstinduction im Zweige wurde durch Einschalten einer zweiten gleichgrossen Spule verdoppelt. Der äquivalente Widerstand wurde doppelt so gross, die Schwingungsdauer ergab sich also unverändert. Zum Schluss wurde noch die Leitfähigkeit des elektrolytischen Widerstandes variirt, was auch keinen merklichen Einfluss auf die Bestimmung hatte.

Wir haben nun oben erwähnt, dass das Einschalten von Inductionsspulen mit grossen Längen die Resultate nur in den Fällen nicht beeinflusste, wenn es sich um langsame Schwingungen von der Schwingungsdauer $3 \, . \, 10^{-6}$ handelt. Schon bei Schwingungen, deren Zahl mehr als eine Million pro Sec. beträgt, wird die Sache anders. Die in der Tabelle stehenden Werte wurden bestimmt, indem sich im Stamme keine merkliche Selbstinduction, noch auch sonstige grosse Längen befanden. Das Einschalten von grossen Längen fälschte, wie schon oben erwähnt, das Resultat gänzlich.

Die Erklärung liegt darin, dass durch die Einschaltung von grossen Längen die Verteilung des Stromes im Instrument zu einer nicht quasistationären wird, was ein Vergleich der eingeschalteten Längen 25—30 m mit der den $1 \, . \, 10^6$ Oscillationen entsprechenden Wellenlänge entspricht und als selbstverständlich erscheinen lässt. Wird aber der Strom nicht quasistationär, so lässt sich aus dem äquivalenten Widerstand kein directer Schluss auf die Schwingungsdauer ziehen. Damit ist klar, dass die erste Grenze der Anwendbarkeit der Methode darin liegt, dass die durch die Anordnung geforderte bedeutende Länge der Drähte sich bei zunehmender Schwingungszahl immer mehr störend macht. Andererseits lassen sich die Drähte der Spulen nicht zu stark verkürzen, da ihre Selbstinduction gross genug bleiben muss, um diejenige der Zuleitungs-

drähte vernachlässigen zu können. Eine andere Schwierigkeit bietet die elektrostatische Capacität der Spule, die bei enggewickelten Spiralen oft einen recht beträchtlichen Wert hat. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass die Wirkung der Capacität im Zweige des Instrumentes gewissermaassen dem Anlegen eines parallelen Zweiges äquivalent ist. Der Widerstand desselben wird der Schwingungszahl umgekehrt proportional und bei grossen Schwingungszahlen schliesslich allein den gesamten Widerstand bestimmen, da ja der inductive Widerstand der Spule proportional der Schwingungszahl wächst.

Die angestellten Versuche scheinen das Gesagte zu unterstützen. Wurde nämlich die Selbstinduction in *ABA* kleiner und kleiner gemacht, die Schwingungen schneller, so musste zunächst der äquivalente Widerstand vergrössert werden. Die bei diesen Versuchen gebrauchten Schliessungskreise bestanden aus Spiralen und mehr oder weniger langen Drähten, deren Selbstinductionscoefficient nicht näher bekannt waren. Da es sich hier nur um die qualitative Seite der Erscheinung handelt, so kommt es auf die Kenntnis der ersteren nicht an.

Wurde die Schwingungszahl weiter gesteigert, so ergab die Einstellung einen kleineren äquivalenten Widerstand. Von den beiden erwähnten Hindernissen — grossen Längen und störenden Capacitäten — lässt sich die erste nur auf einem Wege umgehen, nämlich durch Reduction aller im Instrumente vorkommenden Längen auf einem möglichst kleinen Wert.

Es lässt sich nun eine Modification der Methode aufstellen, bei der die Längen der in Betracht kommenden Drähte auf ein Minimum reducirt werden können. Diese Modification besteht in Folgendem: Aus dem Zweige I wird die Selbstinduction entfernt, derselbe wird aber durch einen Condensator von einer bekannten Capacität unterbrochen. Man vergleicht nun den Leitungsstrom des Elektrolyten im Zweige II mit dem Ladungsstrom im Zweige I. Im übrigen ist das Verfahren mit dem oben besprochenen identisch. Wird nun der äquivalente Widerstand gefunden, so ergiebt sich die Schwingungsdauer aus der Formel

$$\tau = 2\pi w_2 K',$$

wenn K' die Capacität des Condensators bedeutet.

Es ist nun klar, dass bei dieser Anordnung das Anwenden von grossen Längen überhaupt vermieden werden kann. Damit ist aber die Schwierigkeit bei Anwendung der Methode für schnelle Schwingungen zum Teil umgangen. Dadurch ist aber klar, dass auch der zweite von den zuletzt besprochenen Nachteilen der Verwendung von Selbstinductionsspulen hier von selbst wegfällt.

Die vorliegende Tabelle zeigt die Resultate, die bei dieser Anwendung gewonnen wurden. Als Capacität im Zweige I diente ein verstellbarer Kohlrausch'scher Plattencondensator, dessen Capacität aus den Dimensionen der Platten und dem Abstande berechnet wurde, und sich zu 70 cm ergab. Im unverzweigten Teile des Instrumentes befand sich als Belastung ein elektrolytischer Widerstand. Derselbe wurde variirt zwischen 1500—2000, ohne einen Einfluss auf die Bestimmung der Schwingungsdauer auszuüben. Ebenso wurde die Capacität im Zweige I verdoppelt. Die bei dieser Anordnung gewonnenen Resultate stimmen bis auf etwa 2 Proc. mit den in der Tabelle stehenden überein.

c_1	c_2	$c = \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}$	L	w_2	τ	$\tau_1 = 2\pi\sqrt{Lc}$
5620 cm	6380	3000	$(79)^2$ cm	1850	$9 \cdot 10^{-7}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$
3920	3160	1700	$(79)^2$	1550	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$
1400	1660	750	$(79)^2$	950	$4{,}6 \cdot 10^{-7}$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
900	750	410	$(79)^2$	730	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$
1400	1660	750	1400	510	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die letzte mit der Methode gewonnene Zahl mit der berechneten schlecht übereinstimmt, dass namentlich die letztere grösser ausfällt. Dies wird aber leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass die Flaschen für sich eine ziemlich grosse Selbstinduction besitzen, die man zu der in der Rechnung gezogenen addiren muss, um die gesamte Selbstinduction des ganzen Kreises, wie es die Formel

$$\tau = 2\pi\sqrt{Lc}$$

verlangt, zu bekommen. Der Vergleich der beiden Tabellen zeigt nun, dass die Verwendung der letzten Modification, in welcher an Stelle der Selbstinduction im Zweige I die Capacität

eingetreten ist, bei Bestimmungen von kleineren Schwingungsdauern einen grossen Vorteil bietet. Diese Modification gestattet nämlich erstens mit grösserer Sicherheit diejenigen Bestimmungen zu machen, welche mittels der Benutzung von Selbstinduction gewonnen werden können. Letzteres aber unter gewissen Bedingungen bezüglich der Belastung, von welchen die Capacitätsmethode frei ist. Zweitens: Die Anwendung der Capacität eröffnet ausserdem ein weiteres Gebiet, welches infolge der oben besprochenen Umstände bei Anwendung der Selbstinduction wohl als unzugänglich bezeichnet werden muss.

Es sei aber bemerkt, dass die Selbstinductionsmethode bei Bestimmung von grossen Schwingungsdauern allein als praktisch verwendbar zu bezeichnen ist. Eine einfache Rechnung ergiebt nämlich, dass in diesem Falle die Capacität des Condensators im Zweige I sehr gross genommen werden muss, damit die Stromintensitäten in den Zweigen I und II einen nicht zu geringen Wert besitzen. Es bleibt aber ein grosses Gebiet übrig, in welchem *beide* Methoden zu genauen Bestimmungen führen. Ist nun der Strom, dessen Schwingungsdauer bestimmt werden soll, eine einfache harmonische Function der Zeit, so müssen beide Methoden, wie es aus der oben angestellten Rechnung folgt, einen und denselben Wert, nämlich den richtigen liefern.

Die Sache wird anders, falls der Strom kein reiner Sinusstrom ist. Es handle sich um einen Strom $i = f(t)$, wo f eine periodische Function der Zeit ist. Wir denken uns dieselbe in eine Fourier'sche Reihe entwickelt und bekommen also

$$i = \sum i_\nu \sin(\nu n t + \varphi_\nu),$$

wenn $2\pi/n$ die Schwingungsdauer der Grundschwingung bedeutet. Nun wird alsdann die Spannung in $g - g$ (Figg. 1 und 2) auch in der Form einer Fourier'schen Reihe dargestellt und zwar

$$E = \sum E_\nu \sin(\nu n t + \psi_\nu).$$

Wir unterscheiden nun zwei Fälle:

1. Fall. Im Zweige II befindet sich ein elektrolytischer Widerstand, im Zweige I die Selbstinduction.

Den Ohm'schen Widerstand des Zweiges I wollen wir vernachlässigen, wie wir es immer gethan.

Die Relation $\int (i_1^2 - i_2^2)\, d t = 0$, wobei die Integration über ein ganzes Vielfaches der Periode zu erstrecken ist, giebt in diesem Falle

$$\left(\frac{1}{p_1 n}\right)^2 \sum \left(\frac{E_\nu}{\nu}\right)^2 = \left(\frac{1}{w_2}\right)^2 \sum E_\nu^2 .^{1)}$$

Hier ist w_2 der äquivalente Widerstand. Wollen wir nun nach unseren Formeln n bestimmen, so erhalten wir

$$n = \frac{w_2}{p_1} .$$

Der richtige Wert ist aber, wie man dies direct aus der Formel sieht,

$$(7) \qquad n = \frac{w_2}{p_1} \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{E_\nu}{\nu}\right)^2}{\sum (E_\nu)^2}} ,$$

wo n die Schwingungszahl des Grundtones ist. Wir sehen somit, dass, da ν ganze Zahlen sind, die durch die Methode gewonnene Zahl immer kleiner als die wirkliche ausfällt. Freilich kann man sich der Formel zur Bestimmung von n nicht bedienen, da ja i. A. die Werte von den E unbekannt sind.

2. Fall. Im Zweige II befindet sich elektrolytischer Widerstand, im Zweige I eine Capacität. Die Relation

$$\int (i_1^2 - i_2^2)\, d t = 0$$

giebt in diesem Falle:

$$(K n)^2 \sum (E_\nu \,.\, \nu)^2 = \frac{1}{w_2'} \sum (E_\nu)^2$$

(w_2' der äquivalente Widerstand), wir sehen auch hier, dass der durch die Methode bestimmte Wert von n,

$$n = \frac{1}{K w_2'} ,$$

von dem richtigen

$$(8) \qquad n = \frac{1}{K w_2'} \sqrt{\frac{\sum (E_\nu)^2}{\sum (E_\nu \,.\, \nu)^2}}$$

abweicht, und zwar ist der letztere wiederum kleiner.

Aus dieser Ueberlegung wird ersichtlich, dass, falls es sich um Bestimmung von Schwingungsdauern des Grundtones eines periodisch wechselnden Stromes handelt, der aber nicht

1) F. Bedell und A. Crehore, Theorie der Wechselströme, p. 147. 1895.

die Form einer einfachen harmonischen Function hat, weder eine noch die andere Methode den richtigen Wert angiebt. Die Uebereinstimmung wird um so besser, je kleiner die Amplituden der Oberschwingungen im Vergleiche mit derjenigen des Grundtones sind.

Die Formeln lehren aber weiter, dass in diesem Falle die durch die beiden Methoden gewonnenen Werte auch unter sich nicht gleich sind, sie verhalten sich nämlich wie:

$$\sum (E_\nu)^2 \quad \text{zu} \quad \sqrt{\sum \left(\frac{E_\nu}{\nu}\right)^2 \cdot \sum (E_\nu \cdot \nu)^2}\,.$$

In dieser Thatsache liegt aber offenbar die Möglichkeit, durch Anwendung der beiden Methoden zu unterscheiden, ob in dem zu messenden Strom Oberschwingungen vorhanden sind oder nicht.

Für den Fall, dass ausser dem Grundton nur noch der erste Oberton in dem zu untersuchenden Strom enthalten ist, kann man durch Anwendung von beiden Methoden das Verhältnis der Amplituden bestimmen. Aus den Gleichungen (7) und (8) erhält man nämlich:

$$\left(E_1^2 + \frac{E_2^2}{4}\right)(E_1^2 + 4\,E_2^2) = h\,(E_1^2 + E_2^2)^2,$$

wo h für

$$\left(\frac{p_1}{K\,w_2'\,w_2}\right)^2$$

gesetzt ist.

Bezeichnen wir nun $(E_2/E_1)^2$ mit x, so bekommen wir für x folgende Gleichung:

$$(9) \qquad x^2 + \frac{17 - 8\,h}{4\,(1 - h)}\,x + 1 = 0\,.$$

Ist insbesondere x klein, so erhalten wir aus der Gleichung (9):

$$x = \frac{4\,(h - 1)}{17 - 8\,h}\,.$$

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Braun, sowohl als Hrn. Prof. Cantor für vielfache Ratschläge bei der Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Strassburg i./Els., Physik. Institut, Januar 1902.

(Eingegangen 27. Februar 1902.)

[redacted] [redacted]

9. *Ueber die lichtelektrische Wirkung;*
von P. Lenard.

(Hierzu Taf. I, Figg. 1 u. 2.)

In einer früheren Mitteilung habe ich gezeigt, dass ultraviolettes Licht, das auf Körper trifft, Kathodenstrahlung aus denselben veranlassen kann.[1]) Diese Erzeugung von Kathodenstrahlen erwies sich unabhängig vom Vorhandensein eines Gases; sie ging, im Gegensatz zur früher allein bekannten Erzeugungsart in Entladungsröhren, auch im äussersten Vacuum vor sich.[2]) Charakteristisch war es, wie im Vacuum gefunden wurde, dass elektrische Kräfte diese Erzeugung nicht beeinflussten; ein Ansteigen der Kraft an der negativ geladenen, belichteten Oberfläche von 100 Volt/3,6 cm bis zu 45000 Volt/3,6 cm änderte nichts an der Menge der Ausstrahlung. Es war dies im Einklang mit der Vorstellung, dass das Licht die Strahlenbildung nicht ausserhalb, sondern im Innern des Körpers veranlasse, wo es auch absorbirt wird, derart, dass dort negative Elektricitätsquanten mit bestimmten Anfangsgeschwindigkeiten in fortschreitende Bewegung versetzt werden, sodass sie aus dem Körper herausfahren können. Die Wirkung der äusseren elektrischen Kraft wäre dann, je nach ihrer Richtung, nur Beschleunigung oder Verzögerung der Bewegung der ausgestrahlten Elektricitätsquanten. Verzögernde äussere Kraft — entsprechend positiver Ladung des belichteten Körpers — kann schon ausgestrahlte Quanten wieder zur Rückkehr und so die Ausstrahlung scheinbar zum Stillstand bringen, was auch beobachtet wurde. Auffällig war dagegen, dass eine Verminderung der Ausstrahlung — in unserer Auffassung eine Rückkehr schon ausgestrahlter

---

1) P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 108. IIa. p. 1649. 1899; auch Ann. d. Phys. 2. p. 359. 1900. — Man vergleiche auch die etwas spätere Arbeit der Herren E. Merritt u. O. M. Stewart, Phys. Rev. 11. p. 230. 1900.

2) Hierin stimmt sie überein mit der dritten, mittlerweile erkannten Erzeugungsart, durch radioactive Körper.

Quanten — auch dann eintrat, wenn die äussere Kraft beschleunigend, jedoch unter etwa 30 Volt/cm war, während viel grössere Kräfte die Ausstrahlung nicht weiter beeinflussten. Es war hier die Mitwirkung einer besonderen verzögernden Kraft noch aufzuklärenden Ursprunges anzunehmen. Hierüber, sowie über den Vorgang der Strahlenerzeugung selbst habe ich mittlerweile eingehendere Auskunft zu erlangen gesucht.

10.[1]) Es gelang, die Strahlen auf Phosphorescenzschirmen sichtbar zu machen, was die Beobachtung sehr erleichtert; es soll jedoch hier zunächst nur über die Ergebnisse rein elektrometrischer Versuche berichtet werden, in welchen einerseits die an Leiteroberflächen wirksamen Kräfte elektrischer Natur Gelegenheit zu einer neuen Art von Aeusserung erhalten und andererseits die Anfangsgeschwindigkeiten der Ausstrahlung zu eingehender Messung gelangen.

In Hinsicht jener Kräfte finden wir beispielsweise, dass vom Bestehen einer specifischen Anziehung zwischen Leitern und Elektricität, wie sie zur Erklärung der Contactpotentialdifferenzen der Metalle angenommen wurde, eine deutliche Spur sich nicht zeigt (38). In Hinsicht der Anfangsgeschwindigkeiten findet sich, dass dieselben nicht von einheitlicher Grösse sind und dass für jeden Leiter und jede erregende Lichtart eine besondere Grössenverteilung der Geschwindigkeiten besteht (22, 23, 26, 36). Es sind aber die Grössen der Anfangsgeschwindigkeiten unabhängig von der Intensität des Lichtes (25), und dies letztere Resultat legt die Vorstellung nahe, dass das Licht bei dem Vorgange der Ausstrahlung nur eine auslösende Rolle spiele für Bewegungen, welche dann dauernd in voller Geschwindigkeit innerhalb der Körperatome vorhanden sein müssten (28).

11. Befindet sich der belichtete Körper im gaserfüllten Raume, so nimmt die Erscheinung die Gestalt der von Hertz und Hallwachs aufgedeckten Wirkung des Lichtes an (9, 47). Schwierigkeit schien bei dieser Auffassung nur die strenge Unipolarität der letzteren Wirkung zu bieten; denn wenn der belichtete Körper unabhängig von der äusseren Kraft, also auch bei positiver Ladung, Kathodenstrahlen von den ihm

1) Zur leichteren Bezugnahme auf die frühere Arbeit (l. c.) ist deren Absatz- und Tabellennumerierung hier fortgesetzt.

[redacted] [redacted]

und der benutzten Lichtart zugehörigen Anfangsgeschwindigkeiten aussendet, so werden dieselben, auch wenn sie durch die äussere Kraft bald zur Umkehr gebracht werden, doch das Gas durchsetzt und also, nach bisheriger Kenntnis[1]), elektrisch leitend gemacht haben. Durch eine leitende Gasschicht würde aber der Körper seine positive Ladung verlieren müssen, und dies widerspricht der Erfahrung.

Hier wird gezeigt, dass zur Erregung der Leitfähigkeit in Gasen eine gewisse Minimalgeschwindigkeit von Seiten der Strahlen gehört (39, 40, 42, 43), und da wir ausserdem finden, dass die grössten, in merkbarer Menge vorkommenden Anfangsgeschwindigkeiten der durch Licht erzeugbaren Strahlen unterhalb jener Minimalgeschwindigkeit liegen, ist damit der Widerspruch aufgehoben (46).

Die Geschwindigkeit der im Vorliegenden studirten Strahlen sind von den Grössenordnungen 10^7 bis 10^8 cm/sec oder etwa $^1/_{1000}$ Lichtgeschwindigkeit, also wieder viel kleiner als früher (7). Es zeigt sich, dass diese langsamen Strahlen die Eigenschaften der diffusen Ausbreitung und der Absorption in Gasen in sehr hohem Maasse besitzen müssen, denn schon nach Durchfahrung von einigen wenigen Gasmolecülen haben sie ihre Geschwindigkeit verloren (41), während die zuerst von mir studirten Strahlen mit etwa $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit 5000 Gasmolecüle durchfahren konnten, ehe ihre Bahn merklich gekrümmt oder ihre Bewegung gehemmt wurde.

Versuche im gasfreien Raum.

12. Die gegenwärtigen Versuchsreihen wurden nicht im äussersten Vacuum ausgeführt. Wohl wurde stets bis zur Wirkungsgrenze der Quecksilberluftpumpe evacuirt, jedoch besondere Mittel zur Entfernung der Gasreste von Elektroden und Glaswänden wurden nicht angewandt und Kittungen und mit Fett gedichtete Schliffe vielfach benutzt. Da die Hauptzüge der Erscheinung im äussersten Vacuum schon untersucht waren (3—8), erschien dies jetzt erlaubt.[2])

---

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 240. 1894.

2) Leitvermögen im Versuchsraume trat im Folgenden thatsächlich auf, jedoch, wie vorweg bemerkt sei, nicht bei Spannungen unter 8 Volt (44). Wo die sonst erreichte Genauigkeit es nötig machte, wurde bei

13. Die Versuchseinrichtung ist in Fig. 1 dargestellt. U ist die zu belichtende Elektrode, eine mit Terpentinruss vollkommen überzogene, kreisförmige Aluminiumscheibe von 3,4 cm Durchmesser; ihr gegenüber steht die gleichgrosse und ebenfalls vollkommen berusste Metallscheibe E, welche eine Einstülpung e (Fig. 1 a) besitzt, so geformt, dass das durch die Blenden BB und gg abgesonderte, schmale Lichtbündel von der Quelle L nach U gelangen kann ohne E zu streifen. Letzteres wurde durch sorgfältige Aufstellung der Lichtquelle durchaus vermieden. Die Platte E ist sich selbst parallel

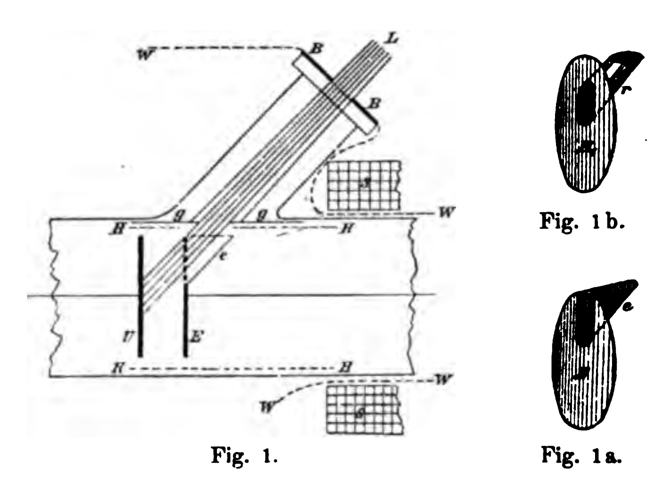


Fig. 1.

Fig. 1 b.

Fig. 1 a.

verschiebbar, sodass der Abstand $\overline{UE}$ verändert werden kann. Für Abstände $\overline{UE} < 10$ mm wird eine besondere Elektrode E_1, Fig. 1 b, an Stelle von E gesetzt, welche ein conisches Metallrohr r als freien Weg für das Lichtbündel trägt; die eine Mündung dieses Rohres fällt beim Abstande $\overline{UE} = 5$ mm centrisch mit der Blende gg zusammen, die andere steht dann U gegenüber. Auch diese Platte E_1 ist samt ihrem Rohre berusst. Zwischen U und E wird zu Anfang jedes Versuches eine messbare Potentialdifferenz hergestellt, was mit Hülfe von

den höheren Spannungen eine Correction wegen des Leitvermögens angebracht, was jedesmal durch * bei der betreffenden Zahl angezeigt ist. Die Ermittelung und Grösse der Correctionen sehe man in 45 bez. Tab. XX.

[redacted] [redacted]

Accumulatoren geschah, für höhere Spannungen statisch und für geringere durch Abzweigen vom Stromkreise einiger Zellen. Die Platte, *U* oder *E*, deren Ladungsänderung durch das Licht beobachtet werden sollte, war mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Das Gehäuse des Elektrometers, welches auch über alle Leitungen und das Plattenpaar *UE* sich fortsetzte und wovon *WW* in Fig. 1 und auch die Stanniolblende *BB* Teile sind, war von Anfang auf dasjenige Potential gebracht, welches die mit dem Elektrometer verbundene Platte haben sollte. Zur Beobachtung wurde dann ein federnder Contact gelöst, welcher im Ruhezustand die Platte mit dem Gehäuse verband, worauf das Elektrometer die durch Wirkung des Lichtes eintretende Ladungsänderung der Platte angiebt. Da aber hierbei auch die Spannung zwischen den beiden Platten in gleichem Maasse sich ändert, ergiebt sich die Notwendigkeit, mit nur kleinen Elektrometerausschlägen zu operiren. Sobald daher nicht hohe Spannungen benutzt werden, deren Veränderung einflusslos ist (4), wurde dem Elektrometer eine solche Capacität zugefügt und die Belichtungsdauer so gewählt[1]), dass die Ausschläge nur einzelne Scalenteile betrugen, entsprechend bei mittlerer Elektrometerempfindlichkeit einigen Hundertstel Volt.[2]) In der Kleinheit der zu messenden Ausschläge lag keine Beschränkung der erreichbaren Genauigkeit; denn einerseits waren die Angaben des Elektrometers bis auf etwa 0,02 Sct. verlässlich[3]) und andererseits sind die bekannten ergiebigen Quellen ultravioletten Lichtes so schwankend in in ihrer Intensität, dass schon aus diesem Grunde ausgiebige Vervielfältigung der Beobachtungen nicht zu vermeiden war.

---

1) Die Wirkung war proportional der Zeit; sie durfte danach für das Folgende zu leichterem Vergleich auf andere Zeiten als die benutzten, ebenso wie auch auf andere Capacitäten umgerechnet werden.

2) Die im Folgenden zu machenden Spannungsangaben sind, wo die Genauigkeit auf Hundertstel Volt geht, auf mittlere Spannung während der Versuchsdauer reducirt, indem zur angewandten Anfangsspannung die Hälfte des Elektrometerausschlages mit entsprechendem Vorzeichen addirt wurde.

3) Starke Fernrohrvergrösserung und die Benutzung einer Scala mit Diagonalmaassstab erlaubten die Zehntel Scalenteile direct abzulesen, die Hundertstel zu schätzen.

14. Die in der Zeiteinheit ausgestrahlte Menge ist der wirkenden Lichtintensität proportional. — Die gesamte, durch das absorbirte Licht zur Ausstrahlung gebrachte Electricitätsmenge gelangt nach unserer Auffassung (4) dann zur Beobachtung, wenn genügend grosse äussere beschleunigende Kraft vorhanden ist. Es wurden 200 Volt benutzt bei einem Abstande $\overline{UE}$ von 40 mm; als Lichtquelle dienten 6 mm lange Funken (3) zwischen Zinkkugeln. Berechenbare Abstufungen der Lichtintensität wurden durch Abänderung der Entfernung zwischen den Funken und dem Glimmerdiaphragma *g g* hergestellt, welches letztere, enger als die Blende *B B*, in allen Fällen den Querschnitt des nach *U* gelangenden Lichtbündels begrenzt. Das Elektrometer war an *U* geschaltet. Folgendes sind die Resultate[1]):

Tabelle IV.

1 Abstand Funken-Glimmer-blende r	2 Elektro-meter-ablenkung A	3 Capacität des Elektro-meter-systems C	4 In 1 sec entwichene Elektricitäts-menge $Q = A . C / 10$	5 Relative Licht-intensität $1 / r^2$	6 $\frac{Q}{1 / r^2}$
m	Sct. in 10 sec	10^{-10} Farad	Sct. $\frac{10^{-10}\text{ Fd.}}{\text{sec}}$	m^{-2}	
0,105	7,65	1001	766	90,6	8,47
0,132	5,00	1001	501	57,4	8,75
0,206	2,21	1001	221	23,6	9,37
0,206	222,3	10,39	231,0	23,6	9,77
0,463	35,55	10,39	36,93	4,64	7,94
0,835	10,22	10,39	10,62	1,436	7,42
0,835	95	1,14	10,82	1,436	7,55

Columne 5 zeigt, dass die Lichtintensitäten im Verhältnis von 90 zu 1,4 variirten, während das Verhältnis zwischen Wirkung *Q* und Lichtintensität, Columne 6, soweit constant ist, als die Lichtquelle es innerhalb der Zeiträume war, die zu ihrer Neuaufstellung jedesmal nötig waren.

1) Zu bemerken ist, dass bei diesen Versuchen nur *U* berusst, *E* jedoch eine unberusste alte Aluminiumfläche war, was indessen für den gegenwärtigen Zweck als irrelevant betrachtet werden kann.

Nicht aller hier beobachteter Elektricitätstransport Q erfolgte unmittelbar durch Strahlung, sondern nur der grössere Teil desselben; ein geringer Teil kommt auf Rechnung von Leitungsfähigkeit des Beobachtungsraumes (12, 45). Das umgekehrte Verhältnis findet statt bei Versuchen in verdünnten Gasen, wo der Elektricitätstransport durch Leitung den durch Strahlung überwiegen kann (vgl. 4, Tab. II, 0,03 mm Druck). Da nun Versuche der letzteren Art ebenfalls Proportionalität zwischen Wirkung und Lichtintensität ergeben haben[1]), folgt aus unseren Versuchen diese Proportionalität auch für die reine Strahlung.

15. Die Dauer des Leuchtens einer Zinkfunkenspectrallinie hat sich in den Versuchen der Herren Schuster und Hemsalech zu etwa $5 \,.\, 10^{-6}$ sec ergeben[2]); sie dürfte in den gegenwärtigen Versuchen noch kleiner gewesen sein, denn es war die im Funkenapparat benutzte Capacität kleiner. Da nun die Funken in Zwischenräumen von 0,0062 sec einander folgten, war die Intensität der hier benutzten Lichtquelle während der Dauer ihres Leuchtens mehr als $0{,}0062 / 5 \,.\, 10^{-6} = 1300$mal grösser als ihre mittlere Intensität. Die obigen Versuche beziehen sich daher, auch beim grössten Abstand der Lichtquelle, in Wirklichkeit auf ausserordentlich grosse Lichtintensitäten. Ich habe jedoch auch bei möglichst schwach brennendem Kohlebogenlicht in Abständen von 34—268 cm von der Glimmerblende die Wirkung noch soweit proportional dem reciproken Quadrat des Abstandes gefunden als es bei der geringen Constanz des ultravioletten Leuchtens eines solchen Bogens zu erwarten war; jedenfalls zeigte sich keinerlei Andeutung des Bestehens eines Schwellenwertes der Lichtintensität, bei welchem die Wirkung rasch zu Null herabsänke. Dass ein solcher Schwellenwert, wenn er vorhanden ist, jedenfalls sehr tief liegen müsste, zeigt besonders die weiter unten (22) quantitativ zu betrachtende Wirkung der von der Russfläche U reflectirten Lichtmengen. Diese sehr geringen Lichtmengen übten, auf E fallend, dortselbst eine entsprechend geringe

1) Vgl. besonders die Versuche der Herren J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **48.** p. 625. 1893.

2) A. Schuster u. G. A. Hemsalech, Phil. Trans. **193.** p. 189. 1899; nach Taf. 10, Fig. 19 und den zugehörigen Textangaben.

Wirkung aus, die sich jedoch als merklich constanter Bruchteil der Wirkung des direkten Lichtes auf *U* erwies, unabhängig von dessen Intensität, was nur dann sein kann, wenn auch die sehr geringen, von Russ reflectirten Lichtmengen noch proportinal ihrer Intensität wirken. Die hierbei in Betracht kommenden Lichtintensitäten waren bis etwa 3.10^6 mal geringer als die grösste in Tab. IV benutzte Momentanintensität.

16. Ueber den Verlauf der Ausstrahlung bei verschiedenen äusseren Spannungen sei zuerst die folgende Versuchsreihe mitgeteilt (Tab. V), deren graphische Darstellung die beiden mit $UE = 10$ mm bezeichneten Linien der Taf. I, Fig. 1 ergiebt. Spannungen sind dabei als Abscissen, Elektricitätsmengen als Ordinaten aufgetragen und zusammengehörige Punkte geradlinig verbunden. Die voll ausgezogene Linie giebt die von *U* entweichenden, die gestrichelte die an *E* ankommenden Mengen, welche Mengen selbst wir kurz ebenfalls mit *U* bez. *E* bezeichnen.[1]

Tabelle V.

Abstand $\overline{UE} = 10$ mm.

Beschleunigende Kräfte			Verzögernde Kräfte		
Lichtquelle Kohlebogen, auch Funken			Lichtquelle Kohlebogen		
1 Spannung zwischen *U* und *E* *X*	2 Von *U* entweichende Menge *U*	3 An *E* kommende Menge *E*	1 Spannung zwischen *U* und *E* *X*	2 Von *U* entweichende Menge *U*	3 An *E* kommende Menge *E*
Volt			Volt		
100	1,00*	1,00*	−0,66	0,162	0,029
10	0,94	0,96	−0,8	—	0,0094
2	0,85	0,84	−1,0	0,082	0,000
1	0,79	0,81	−1,2	—	−0,0041
0,5	0,73	0,74	−1,4	—	−0,0065
0,3	0,65	—	−1,8	—	−0,0072
0,2	0,55	—	−2,4	0,0000	—
0	0,40	0,34	−3,0	−0,0026	−0,0071

* Vgl. Anm. zu 12.

1) Zur durchweg benutzten Bezeichnungsweise ist weiter zu bemerken, dass unter Elektricitätsmengen schlechthin stets Mengen negativer

17. Mit dem Inhalt der Tabelle, bez. deren graphischer Darstellung verbinden wir nun folgende Vorstellungen, von welchen alles weitere ausgeht und welche sich dabei bewährt haben. Wir unterscheiden, der besseren Orientirung halber, fünf verschiedene Stadien des Vorganges, welche verschiedenen Grössen der äusseren Kraft entsprechen (vgl. Taf. I, Fig. 1).

Im Stadium I, bei grossen verzögernden Kräften wird die gesamte, durch das Licht zur Ausstrahlung gebrachte Menge — welche letztere wir stets mit 1,00 bemessen — wieder zu *U* zurückgetrieben, bevor sie einen Gegenstand der Umgebung getroffen hätte. Das elektrometrische Resultat in diesem Stadium würde Null sein, wenn nicht etwas Licht von *U* nach *E* hier zerstreut reflectirt würde und dort seine Wirkung hervorbrächte. Der letzteren Wirkung entsprechen die geringen, in Taf. I, Fig. 1 als sehr kleine negative Ordinaten erscheinenden Elektricitätsmengen, welche hier von *E* entweichen und an *U* ankommen.

Im Stadium II, wenn die verzögernde äussere Kraft geringer ist, beginnt *U* dauernd Ladung zu verlieren, jedoch kommt nichts davon an *E* an; der ganze nicht zu *U* zurückgehende Teil der Ausstrahlung, entsprechend der Ordinate *U*, geht also offenbar an die Glaswände des Apparates. Dies erscheint als Folge der tangentialen Componenten der Ausstrahlungsgeschwindigkeiten (8). Die parabolischen, am belichteten Centrum von *U* beginnenden Bahnen der Quanten erheben sich in diesem Stadium zwar noch nicht bis *E* hin, sie reichen aber doch seitlich über die Fläche von *U* schon hinaus, sodass sie an der Glaswand enden statt zu *U* zurückzukehren.

Wird die verzögernde Kraft noch kleiner, so tritt Stadium III damit ein, dass zum ersten Male Bahnen bis *E* hin reichen und dann dort enden, woher die Curve *E* jetzt ebenfalls positive

Elektricität verstanden sind und dass äussere Kraft positiv dann gerechnet ist, wenn sie von *U* kommende negative Elektricität beschleunigt. Es entspricht dies der Vorstellung, dass wir es stets nur mit Bewegungen negativer Elektricität zu thun haben. Es bedeuten danach z. B. negative Zahlen in Columne 3, Tab. V, dass positiver Elektrometergang an *E* beobachtet worden war, bez. in unserer Auffassung, dass (negative) Elektricität von *E* entwich.

Ordinaten aufweist. Die Gesamtausstrahlung 1,00 geht jetzt zum einen Teil, E, nach E hin, zum zweiten Teil, $U - E$, seitlich an die Glaswände, und zum dritten Teil, $1 - U$, zu U zurück. Die Zahl der an E gehenden Quanten mehrt sich, wenn die verzögernde Kraft weiter sinkt, wie es das Ansteigen der Curve E zeigt. Da jedesmal nur solche Quanten bis E kommen können, deren normale Anfangsgeschwindigkeitscomponente eine gewisse, durch die Spannung UE gegebene Grösse übersteigt, wird die Form der Curven in diesem Stadium geeignet sein, die Grössenverteilung der Anfangsgeschwindigkeiten zu ermitteln, wozu freilich zunächst das seitliche Entweichen der Quanten in Wegfall gebracht werden muss (18, 20, 22, 23).

Im Stadium IV kommen die beiden Curven zum Zusammenfallen, was anzeigt, dass die jetzt beschleunigende äussere Kraft bei genügender Grösse alle nicht zu U zurückkehrenden Quanten ohne seitlichen Verlust nach E hin bringt.

Stadium V ist erreicht, wenn die beschleunigende äussere Kraft so gross geworden ist, dass keine Rückkehr von Quanten zu U mehr stattfindet, also volle Ausstrahlung, 1,00 in unserem Maasse, zur Beobachtung gelangt. Weiteres Ansteigen der Kraft ändert dann nichts mehr an den Verhältnissen, wie dies bis zu sehr hohen Kräften durch die früheren Versuche (4, Tab. I) schon ausführlich nachgewiesen erscheint.

18. Verhinderung des seitlichen Entweichens durch magnetische Kraft. — Eine über das Rohr des Apparates geschobene Stromrolle, SS in Fig. 1, liefert normal zu U und E gerichtete magnetische Kraft. Hierdurch werden die tangentialen Componenten der Bahnen der Quanten zu Kreisen gewunden, die normalen nicht geändert. Die Folge davon ist, dass das seitliche Entweichen der Quanten an die Glaswände ausbleibt; jedoch gelangen alle Quanten, die ohne magnetische Kraft entwichen wären, jetzt nicht etwa an E, sondern, wie es sein soll (17, Stadium II), nach U zurück. Es zeigt sich dies dadurch, dass die an E ankommenden Mengen — verzeichnet in Columne 4 bez. 7 der Tab. VI — durch die magnetische Kraft nicht deutlich bemerkbar geändert werden, während die von U entweichenden Mengen sich ändern (vgl. Columne 2 und 3, bez. 5 und 6 der Tab. VI) und zwar so, dass sie den vorgenannten Mengen E nahe gleich werden. Es bringt also die magnetische

Kraft die Curve *U* nahe zur Deckung mit der Curve *E*, welche letztere dabei ungeändert bleibt; Stadium II kommt dadurch zum Verschwinden.

Die Versuche wurden sowohl mit Kohlebogenlicht als auch mit Funkenlicht ausgeführt.[1]

Tabelle VI.

Abstand $\overline{UE} = 10$ mm. Volle Ausstrahlung = 1,00.

1	2	3	4	5	6	7
Potentialdifferenz zwischen *U* und *E* *X*	Bogenlicht: Von *U* entweichend, Ohne magn. Kr.	Bogenlicht: Von *U* entweichend, Mit magn. Kr.	Bogenlicht: An *E* kommend	Funkenlicht: Von *U* entweichend, Ohne magn. Kr.	Funkenlicht: Von *U* entweichend, Mit magn. Kr.	Funkenlicht: An *E* kommend
Volt						
−0,66	+0,16	+0,032	+0,029	+0,094	+0,0088	+0,012
−1,0	+0,082	+0,0016	—	—	—	—
−1,12	—	—	—	+0,019	−0,0031	−0,0038
−3,0	−0,0026	−0,0047	−0,0071	−0,0025	−0,0038	−0,0054

19. Directe Beobachtung der seitlich entweichenden Mengen wurde möglich durch Anbringung einer metallischen, berussten Hülle *HH*, Fig. 1, an der Glaswand zwischen *U* und *E*.[2] Als dabei die magnetische Kraft, an der Oberfläche von *U* gemessen, etwa bis zu 15 C.G.S.-Einheiten gesteigert worden war, fing die Hülle keine negativen Ladungen mehr auf. Elektrische Kraft war dabei nicht angewandt; der Abstand $\overline{UE}$ war 40 mm, der Radius der Hülle 2,2 cm, der des Lichtfleckes auf *U* 0,3 cm. Hieraus folgt die grösste, in merkbarer Menge vertretene Tangentialcomponente der Anfangsgeschwindigkeiten $15 \,.\, (2,2 - 0,3)/2 \,.\, \varepsilon/\mu = 1,4 \,.\, 10^8$ cm/sec.[3] Sie ist also von der-

1) Auf die in der Tabelle bemerkbaren Unterschiede zwischen den Wirkungen der beiden Lichtarten wird später (26) eingegangen.

2) Diese Hülle ist für die ferneren Versuche wieder fortgenommen zu denken.

3) Für ε/μ ist hier durchweg rund $10^7 \, cm^{\frac{1}{2}} \, g^{-\frac{1}{2}}$ gesetzt.

selben Grössenordnung, wie die früher (8) für Aluminium angenähert und weiter unten (36) auch für Kohle exacter ermittelte grösste merkbare Normalcomponente.

20. **Verhinderung seitlichen Entweichens durch Annäherung der Platten U und E.** — Annäherung der Platten muss wie Vergrösserung derselben wirken (17, Stadium II). Es ist bei gegebener Grösse und beliebiger Richtung der Anfangsgeschwindigkeit die maximale Wurfhöhe gleich der halben maximalen Wurfweite. Danach muss die seitliche Ausstrahlung ausbleiben, wenn der Abstand $\overline{UE}$ der Platten kleiner geworden ist als der halbe Abstand zwischen dem Rande der Scheibe U und dem Rande des Lichtfleckes auf ihr, d. i. kleiner als 7 mm. Dies bestätigt auch der Versuch. Es brauchten dazu nur die mit grosser Schärfe ermittelbaren (25) Nullpunkte der Wirkung, auf U sowie auf E, entsprechend den Grenzen der Stadien I und II bez. II und III (Taf. I, Fig. 1), aufgesucht zu werden. Zusammenfallen der beiden Nullpunkte bedeutet Zusammenfallen der Curven U und E überhaupt, also Fehlen der seitlichen Ausstrahlung. Es sind in folgender Zusammenstellung hierhergehöriger Resultate die Abscissen $X(U = 0)$ bez. $X(E = 0)$ der beiden Nullpunkte in Volts angegeben.

Tabelle VII.

Nullpunkte der Wirkung; Kohlebogenlicht.

Abstand $\overline{UE}$ =	5	10	25	25 (mit magn. Kraft)	40 mm
$-X(U=0)$ =	1,10	2,4 [1]	weit über 1,2	1,20	weit über 1,2 Volt
$-X(E=0)$ =	1,06	1,0 [1]	1,0	1,06	1,05 Volt

Man sieht, dass für Abstände $\overline{UE} \gtreqless 10$ mm $-X(U = 0)$ überall weit grösser ist als $-X(E = 0)$, also viel seitliches Entweichen stattfindet, während für $\overline{UE} = 5$ mm diese beiden Grössen nahe gleich werden, also das seitliche Entweichen nahe aufgehoben ist.

1) Aus Tab. V.

Für den Abstand $\overline{UE} = 25$ mm zeigt die Tabelle ausserdem nochmals, dass durch normale magnetische Kraft der Nullpunkt von U gegen den von E hinwandert, während letzterer Punkt unverrückt bleibt (18).

21. Für den Stillstand der Wirkung ist die Grösse der Potentialdifferenz zwischen dem belichteten Körper und seiner Umgebung bestimmend. — Die Constanz der Zahlen X ($E = 0$) in Tab. VII zeigt zunächst für die Platte E, dass sie bei bestimmter Potentialdifferenz (1,0—1,06 Volt) gegen U, unabhängig vom Abstand $\overline{UE}$, keine Ladung mehr empfängt. Da aber nach dem Vorhergehenden (18, 19, 20) beim Nichtstattfinden seitlicher Ausstrahlung U überall gleich E wird, also auch $U = 0$ wenn $E = 0$, gilt der vorangestellte Satz. Er wird auch gefordert von den Vorstellungen, von welchen wir ausgingen (17).

Das Verhalten in Luft ist anders, wie man weiss[1]; hier tritt Stillstand der Wirkung dann ein, wenn eine bestimmte positive Elektricitätsdichte oder verzögernde Normalkraft an der belichteten Oberfläche erreicht ist. Dies Verhalten in Luft muss aus dem Verhalten im Vacuum und aus den Eigenschaften der Luft folgen, worauf wir zurückkommen (47).

22. Anfangsgeschwindigkeiten; reflectirtes Licht. — Wenn seitliches Entweichen ausgeschlossen ist, was wir jetzt immer voraussetzen werden, die Curven U und E also in die eine, E, zusammenfallen, giebt deren Form Auskunft über die Grössenverteilung der Anfangsgeschwindigkeiten (17, Stadium III). Hierzu ist nur noch die Wirkung des von U nach E hin reflectirten Lichtes zu berücksichtigen. Wir betrachten jetzt dazu die Umgebung des Nullpunktes der Wirkung eingehender. Folgende Tabellen geben die Mittelwerte von im Ganzen 127 Messungen aus dieser Gegend, welche bei dem schon als genügend klein festgestellten Abstande $\overline{UE} = 5$ mm ausgeführt wurden; Kohlebogen und Zinkbogen[2]) waren dabei Lichtquellen.

---

1) A. Righi, Mem. della R. Accad. di Bologna (4) **9**. p. 369. 1888.
2) A. Righi, Mem. della R. Accad. di Bologna (4) **9**. p. 379. 1888.

Tabelle VIII.

Kohlebogenlicht
(33,6 cm von der Glimmerblende).

Potentialdiff. zwischen U und E X	Von U entweichende Elektricitätsmenge U
Volt	
$+\infty$ [1]	+1,00 *
−0,90	+0,009 13
−1,00	+0,003 31
−1,10	+0,000 189
−1,20	−0,001 38
−1,30	−0,003 83
−1,45	−0,004 39
−1,65	−0,005 53
−1,75	−0,005 98
−2,50	−0,006 09

Tabelle IX.

Zinkbogenlicht
(33,6 cm von der Glimmerblende).

Potentialdiff. zwischen U und E X	Von U entweichende Elektricitätsmenge U
Volt	
$+\infty$ [1]	+1,00 *
−0,60	+0,015 3
−0,70	+0,005 82
−0,825	+0,001 72
−0,91	−0,000 136
−1,12	−0,003 12
−1,33	−0,003 78
−1,6	−0,004 26
−2,5	−0,004 63

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung dieser Tabellen in grossem Ordinatenmaassstab. Die Curven verlaufen nach links

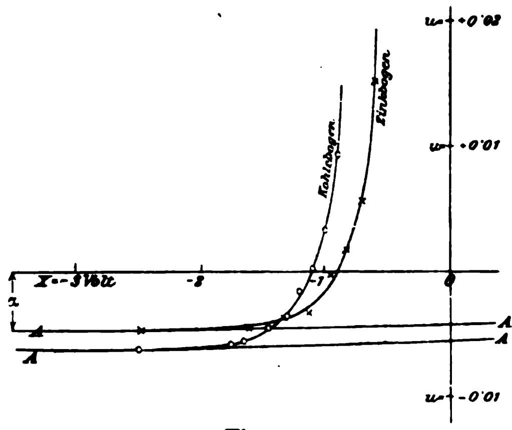


Fig. 2.

hin asymptotisch horizontal, wie zu erwarten war; denn bei genügend grosser verzögernder Kraft wird keine Ausstrahlung

1) 20, 50 oder 100 Volt mit entsprechender Correction (*) für Leitung (vgl. Anm. zu 12).

von U nach E, dagegen alle durch das reflectirte Licht erzeugte Ausstrahlung von E nach U kommen. Sind die ausgestrahlten Mengen der wirkenden Lichtintensität proportional (14, 15), so hat daher $U(-\infty)$ unmittelbar die Bedeutung, den Bruchteil α des auf U einfallenden Lichtes anzugeben, welcher nach E hin reflectirt wird. Da aber die beiden Platten U und E einander sehr nahe stehen und nur das Centrum der einen belichtet wird, giebt α die relative reflectirte Lichtmenge überhaupt an, d. i. im vorliegenden Falle das Reflexionsvermögen des Terpentinölrusses. Dementsprechend wurde $U(-\infty) = \alpha$ auch nicht merklich abhängig gefunden von der Lichtintensität. Die Art des Lichtes war jedoch von merklichem Einfluss. So entnimmt man, da nach dem Verlauf der Curven $U(-\infty)$ durch $U(-2{,}5)$ ersetzbar ist, aus den letzten Zeilen der Tab. VIII bez. IX:

α für Russ und Kohlebogenlicht = 0,00609,
α „ „ „ Zinkbogenlicht = 0,00463[1]);
für Zinkfunkenlicht wurde in besonderen Versuchen gefunden α = 0,0054.[1])

Beim viel grösseren Abstande $\overline{UE} = 40$ mm wurde $U(-\infty)$ sehr verkleinert gefunden, mit Kohlebogenlicht 0,00134; dies war zu erwarten, denn es fällt bei diesem Abstande nur mehr ein kleiner Teil des reflectirten Lichtes auf E.

Spätere Versuche (34), bei welchen U und E aus mattem Aluminium bez. Platin bestanden, ergaben bei $\overline{UE} = 5$ mm:

α für Aluminium und Kohlebogenlicht = 0,2069,
α „ Platin „ „ = 0,1066,

also sehr viel grösser wie für Russ, was wieder die zu Grunde gelegte Auffassung bestätigt, da Aluminium und Platin sehr viel mehr Licht reflectiren als Russ.

Ist so α bekannt, so kann aus der beobachteten Curve U, deren Ordinaten wir als Function der Spannung X mit $U(X)$ bezeichnen, folgendermaassen eine von dem Einfluss der Lichtreflexion befreite Curve $Y(X)$ hergestellt werden. Es ist

1) Es scheint danach das dem Zinkbogen und Funken eigene, sehr brechbare Ultraviolett von Russ weniger reflectirt zu werden als das minder brechbare Ultraviolett des Kohlebogens. Für Ultrarot findet Hr. **Kurlbaum** das Reflexionsvermögen von Petroleumruss gleich 0,05 (Wied. Ann. 67. p. 850. 1899), also besonders gross.

erstens überall $U(X) = Y(X) + R(X)$, wenn R die durch das reflectirte Licht allein hervorgebrachte Wirkung darstellt; zweitens wird aber diese letztere Wirkung überall sein müssen $R(X) = - Y(- X) . \alpha$. Aus den beiden Gleichungen folgt die Unbekannte

$$(1) \qquad Y(X) = \frac{U(X) + U(-X) . \alpha}{1 - \alpha^2} .$$

Speciell ist $Y(-\infty) = 0$, $Y(+\infty) = U(+\infty) = 1$.

23. Aeussere Geschwindigkeitsverteilung.[1]) — Da wir in allem Folgenden stets nur mit der zur Körperoberfläche senkrechten Geschwindigkeitscomponente zu thun haben, bezeichnen wir diese Componente als Geschwindigkeit schlechthin. Es hat dann $Y(-P)$ bei allen verzögernden Potentialdifferenzen vom absoluten Betrage P die Bedeutung, den Bruchteil der Gesamtausstrahlung anzugeben, dessen Geschwindigkeit grösser ist als diejenige grösste Quantengeschwindigkeit, welche durch die Potentialdifferenz P vernichtet werden kann (17, Stadium III). Diese letztere Geschwindigkeit, welche umgekehrt durch die Potentialdifferenz P auch erzeugt werden kann, bezeichnen wir immer kurz als die Geschwindigkeit „P“.[2]) Wir können dann sagen, $Y(-P)$ gebe die Relativzahl derjenigen Quanten an, welche mit grösserer Geschwindigkeit als „P“ die belichtete Oberfläche verlassen. $Y(-P)$ ist auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Anfangsgeschwindigkeit eines bestimmten, ausgetretenen Quants „P“ übersteige und $Y'(-P) dP$ ist die Relativzahl der Quanten, deren Anfangsgeschwindigkeit „$P \pm dP/2$“ ist.

1) Es wird im Späteren (31) angenommen, dass die Geschwindigkeit der Quanten beim Passiren der Oberfläche eine sprungweise Aenderung erleidet, sodass innere und äussere Anfangsgeschwindigkeiten zu unterscheiden sind.

2) Es ist die Geschwindigkeit „P-Volt“ $= \sqrt{2 . 10^8 P \varepsilon/\mu}$ cm/sec in gewöhnhnlichem Maass, wo ε/μ das Verhältnis zwischen Quantenladung und Quantenträgheit ist (vgl. Wied. Ann. 64. p. 279. 1898). Das Zeichen „“ für die Benutzung des abgekürzten Geschwindigkeitsmaasses wird im Folgenden nur dann hinzugesetzt, wenn sonst Missverständnis möglich wäre. Quanten, deren Geschwindigkeit „V“ ist, erhalten nach Durchlaufung des Potentialgefälles $\pm S$ die Geschwindigkeit „$V \pm S$“ (Wied. Ann. 65. p. 504. 1898). — Man kann bemerken, dass in dem gewählten Maasse an Stelle der Geschwindigkeiten lebendige Kräfte genannt werden.

[redacted]

Zur Ausführung der Reduction von U auf Y nach Gleichung (1) ist die Kenntnis des Verlaufes von U auch für beschleunigende Kräfte erforderlich. Dieser Verlauf wird später (29 ff.) eingehend untersucht; es ist jedoch das Resultat der Reduction in Fig. 2 schon verzeichnet durch Eintragung der Linien AA der $U(-X).\alpha$ für beide Lichtarten. Rechnet man die Curvenordinaten von dieser Linie an nach aufwärts, so hat man Y; der Factor $1/(1-\alpha^2)$ ist bei Kohle ohne merklichen Fehler gleich 1 zu setzen.

Betrachtet man in dieser Weise z. B. die Curve für Kohlebogenlicht, so kann ihr zunächst das Resultat abgenommen werden, dass eine bestimmte, grösste vorkommende Anfangsgeschwindigkeit nicht angebbar ist, dass aber Geschwindigkeiten über „2 Volt" in unseren Versuchen allerdings kaum irgendwie merklich vertreten erscheinen, während dagegen kleinere Geschwindigkeiten in sehr rasch steigendem Verhältnis sich vorfinden.[1])

24. Zwei entgegengerichtete, gleichzeitige Kathodenstrahlungen in demselben Raume stören sich nicht. — Die Bedeutung des Nullpunktes $U = E = 0$ der unmittelbar beobachteten Wirkung U ist jetzt dahin festzustellen, dass bei der Potentialdifferenz $X\,(U = E = 0)$ die ausgestrahlte Menge gleich ist der durch Wirkung des reflectirten Lichtes gleichzeitig eingestrahlten Menge. Ausstrahlung und Einstrahlung durchlaufen hier gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung denselben Raum.[2]) Dies wäre nicht möglich, wenn die hier in Bewegung befindlichen Elektricitätsquanten den Raum, welchen sie durchlaufen, continuirlich erfüllten; denn jedes bestimmte Volumenelement kann zu einer Zeit nur einerlei Bewegungsrichtung haben. Man kann daher die Erscheinung zum Nachweis einer inneren Structur der hier in Bewegung befindlichen Elektricität heranziehen.[3])

---

1) Weitere Angaben über die Grössenverteilung der Geschwindigkeiten, auch für Aluminium und Platin, vgl. unter 36.

2) Ohne dass dabei irgendwelche Nebenerscheinung bemerkbar geworden wäre; auch nicht bei Aluminium- und Platinplatten, wo die Gegenstrahlung noch viel stärker ist als bei Kohle.

3) Dass die Annahme einer Structur der Elektricität durch Erscheinungen, nämlich die der Elektrolyse, in bestimmter Weise gefordert

25. Die Anfangsgeschwindigkeiten sind unabhängig von der Lichtintensität. — Ob die Grössenverteilung der Geschwindigkeiten mit der Intensität des erregenden Lichtes zusammenhänge, im besonderen, ob nicht bei steigender Lichtintensität die grösseren Anfangsgeschwindigkeiten in steigendem Verhältnis vertreten sein würden, war eine Frage, auf welche bejahende Antwort dann zu erwarten schien, wenn die Bewegungsenergie der ausgestrahlten Quanten den Kräften des wirkenden Lichtes entstammen sollte.

Es war zu untersuchen, ob der Verlauf der Curve Y bez. U mit der Lichtintensität sich ändere. Hierzu habe ich den Nullpunkt der letzteren Curve, $U = 0$, besonders ins Auge gefasst; derselbe hat eine für den vorliegenden Zweck günstige Lage und er ist ausserdem mit grösserer Genauigkeit ermittelbar als jeder andere Punkt der Curve. Es ist nur nötig, die Potentialdifferenz zwischen U und E so lange abzuändern, bis diejenige Potentialdifferenz $X(U = 0)$ gefunden ist, bei welcher das Elektrometer an U, oder E, trotz Wirkung des Lichtes in Ruhe bleibt. So wurden auch die in Tab. X eingetragenen Resultate erhalten; hundertstel Volt wurden manchmal durch Interpolation zwischen noch übrig bleibenden entgegengesetzten Elektrometergängen berechnet. Auch ein anderer Weg ist zur Ermittelung des Nullpunktes offen. Lässt man nämlich von der Potentialdifferenz Null aus das Licht lange genug auf U wirken, so stellt sich die gesuchte Potentialdifferenz $X(U = 0)$ von selber her und wird an dem dann zur Ruhe gekommenen Elektrometer ablesbar. Diese Ablesung erfordert jedoch bei nicht ganz vollkommener Iso-

werde, ist wohl zum ersten Male durch v. Helmholtz hervorgehoben worden (Faraday-Rede 1881); in den Elektrolyten findet sich darnach die Elektricität in Elementarquanten von stets derselben Grösse abgeteilt an materielle Träger gebunden. Ob diese Structur der Elektricität überhaupt, auch ohne die Mitwirkung materieller Träger, zukomme, kann nur durch Versuche an der von Materie freien Elektricität, wie sie in den Kathodenstrahlen zur Untersuchung kommt, entschieden werden. Wir machen im Folgenden, wo es darauf ankommt, die Annahme einer bejahenden Entscheidung, indem wir die von Hrn. J. J. Thomson an materiellen Trägern festgestellte Ladung (Phil. Mag. (5) **46.** p. 518. 1898; (5) **48.** p. 557. 1899) gleich der eines einzelnen, selbständig beweglichen Quants freier Elektricität nehmen.

lation eine schwer ermittelbare Correction; ich habe deshalb diesen Weg zu Gunsten des zuerst genannten verlassen.

Tabelle X.

Nullpunkte bei verschiedener Lichtintensität.

Abstand $\overline{UE} = 5$ mm.

	Lichtquelle (und Stromstärke in derselben)	Entfernung Lichtquelle-Glimmerdiaphragma	Gesamtwirk. $U(+\infty)$, als Maass für die mittlere Lichtintensität	$X(U=0)$	$X(E=0)$	Bemerkungen
		cm	10^{-10} Coul./sec	Volt	Volt	
Kohlebogen	28 Amp.	33,6	2,76	—	−1,07	
	28	33,6		−1,10	−1,05	Neue Kohlen in der Bogenlampe
	20	33,6	1,74	−1,12	—	Entspr. Tab. VIII und Fig. 2
	28	68	0,317	−1,10	—	14 Tage Zeitraum zwisch. d. beid. Vers.
	28	68		−1,10	—	
	8	33,6	0,041	—	−1,06	
Zinkbogen	27 Amp.	33,6	21,8	−0,85	−0,85	Verschiedene Elektrometer- und Batterieschaltungen
	27	33,6		—	−0,87	
	27	33,6		−0,88	−0,86	
	27	33,6		−0,89	—	Entspr. Tab. IX und Fig. 2
	27	87,9	8,19	−0,86	—	14 Tage Zeitraum zwisch. d. beid. Vers.
	27	87,9		−0,89	—	
Zinkfunken		17,4	2,86	−1,00	−0,97	

Man bemerkt in der Tabelle zwar kleine Unterschiede zwischen zusammengehörigen $X(U=0)$ und $X(E=0)$ — ein geringes Entweichen von Elektricität zwischen U und E anzeigend (17, Stadium III; 20) — jedoch nicht die mindeste Abhängigkeit der einen oder der anderen dieser Grössen von der Lichtintensität. Man beachte dabei, dass die Versuche innerhalb jeder Gruppe nach absteigender Lichtintensität geordnet sind, welche letztere in Columne 3 zum Ausdruck kommt (14). Beim Kohlebogenlicht variirte die Lichtintensität im Verhältnis von etwa 70 : 1; dabei ist der Wert von $X(E=0)$ nicht um 1 Proc. geändert. Dies bedeutet, nach dem Lauf von $Y(X)$ (Fig. 2 und Tab. VIII) an der Stelle von $U=E=0$,

dass die Zahl der Quanten, deren Anfangsgeschwindigkeit über 1,06 Volt liegt, bei Versiebzigfachung der Lichtintensität nicht um 5 Proc. erhöht wird, obgleich diese Zahl an sich sehr gering ist, nämlich nur 0,0057 der Gesamtzahl.

Gleiche Versuche mit demselben Resultat habe ich auch mit Aluminiumplatten *U* und *E* ausgeführt (vgl. 34); die Intensität von Kohlebogenlicht wurde hier im Verhältnis von etwa 1000 : 1 variirt, ohne dass merkliche Aenderung des Nullpunktes eintrat.

26. Dass verschiedene Lichtarten verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten ergeben, ist unmittelbar ersichtlich aus Tab. X, sowie aus den Tab. VI, VIII und IX und Fig. 2. Beim Zinkbogenlicht sind hiernach grosse Anfangsgeschwindigkeiten in sehr viel geringerem Maasse vertreten als beim Kohlebogenlicht[1]; das Funkenlicht steht zwischen beiden. Dabei ist letzteres Licht während seiner wirklichen Dauer weitaus das intensivste von allen (15), woraus wieder hervorgeht, dass Intensität und Anfangsgeschwindigkeiten ausser Zusammenhang sind.

27. Polarisirtes Licht. — Zinkfunkenlicht, welches unter einem Einfallswinkel von 58° von der Vorderfläche einer hinten geschwärzten, senkrecht zur optischen Axe geschnittenen, ebenen Quarzplatte reflectirt wurde, ist in seinem ultravioletten Anteil sehr nahe vollständig linear polarisirt. Die Probe hierauf wurde mit Hülfe eines zweiten, gleichen Quarzspiegels als Analyseur vorgenommen; sie ergab sehr nahe vollständiges Verlöschen der grünen Fluorescenz auf Uranglas, sowie der blauen auf Flintglas im zweimal reflectirten Strahl bei gekreuzten Spiegeln und helles Erscheinen der Fluorescenzen bei parallelen Spiegeln, wobei im letzteren Falle Auslöschung eintrat, wenn eine Glas- oder Glimmerplatte in den Gang des Strahles geschaltet wurde.

1) Dies gilt für die Wirkung auf Kohle. Bei Aluminiumplatten (34) wurde für Zinkbogenlicht der Nullpunkt nur um etwa 0,02 Volt nach kleineren Zahlen verschoben gefunden im Vergleich zu Kohlebogenlicht; Ersetzen der positiven Lichtkohle durch einen Aluminiumstab änderte dabei den Nullpunkt überhaupt nicht deutlich. Dem Aluminium sind also — im Gegensatz zur Kohle — von der Lichtart sehr wenig abhängige Anfangsgeschwindigkeiten eigen.

Das polarisirte Licht wurde in zwei aufeinander senkrechten Orientirungen benutzt; einmal (*A*) war seine elektrische Schwingungsebene parallel der Fläche von *U*, und dann (*B*) war der Winkel zwischen beiden der grösste mögliche, nämlich 45°. Im Falle *A* steht die Schwingungsrichtung senkrecht zur Zeichnungsebene der Fig. 1; im Falle *B* liegt sie in dieser Ebene.[1]) Folgendes sind die Resultate.

Tabelle XI.

Zinkfunkenlicht, polarisirt. Abstand $\overline{UE}$ = 10 mm.

Richtung der Schwingungsebene	Nullpunkt $X (E = 0)$	Gesamtwirkung E (+ 100 Volt)
	Volt	Coulombs/sec
A. ‖ *U*	− 0,95	0,16 . 10^{-10}
B. 45° zu *U*	− 1,0	0,17 . 10^{-10}

Ein sicherer Unterschied zwischen den Fällen *A* und *B* hat sich demnach nicht gezeigt, weder in Hinsicht der Anfangsgeschwindigkeiten (zweite Spalte) noch der ausgestrahlten Mengen (dritte Spalte).[2])

28. Zu den Resultaten des Vorhergehenden (25, 27) kann folgendes bemerkt werden. Kräftige Absorption von Licht hat man als Resonanzerscheinung aufzufassen gelernt, deren Sitz die Molecüle bez. Atome des absorbirenden Körpers sind. In der That ist auch in unseren Versuchen nicht Licht jeder Wellenlänge wirksam; man findet, dass ein vorgeschaltetes durchsichtiges Glimmerblatt oder Glasstück alle Wirkung abhält. Als mit dem Licht schwingend kann man dieselben

1) Der bisher benutzte, ⊥ zur Krystallaxe geschnittene Verschlussquarz wurde für diese Versuche durch einen ‖ der Axe geschnittenen ersetzt, dessen beide Hauptschwingungsrichtungen den obigen beiden Richtungen ‖ gestellt waren. Dieser Quarz wurde dann auch für alle ferneren Versuche beibehalten.

2) Man vergleiche hierzu die Beobachtungen der Herren Elster und Geitel an den ebenen Oberflächen flüssiger und erstarrter Alkalimetallflächen in verdünntem Wasserstoffgas (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **6.** p. 134. 1894; **11.** p. 209. 1895). Dass die dabei erschienene Abhängigkeit der Wirkung von der Polarisationsrichtung durch Eigentümlichkeiten der Lichtabsorption der genannten Körper zu erklären sei, ist von den Verfassern selbst festgestellt worden (Wied. Ann. **61.** p. 445. 1897).

Quanten negativer Elektricität ansehen, welche eben infolge davon nachher ausgestrahlt werden und welche zur Zeit des Mitschwingens durch Kräfte mit den Atomen des Körpers verbunden sein müssen. Nimmt man als einfachsten Fall an, diese Kräfte seien von der Zeit unabhängig und solcher Art, dass lineare Lichtschwingungen auch lineare Resonanzschwingungen erregen[1]), so würde die Amplitude dieser Schwingungen so lange anwachsen, bis die aufgehäufte lebendige Kraft die gesamte von seiten jener Kräfte verfügbare potentielle Energie übersteigt. Das Quantum wird dann mit dem Ueberschuss an lebendiger Kraft sein Atom verlassen. Dieser Ueberschuss, welcher den vom Lichte stammenden Teil der Anfangsgeschwindigkeit darstellt, müsste innerhalb der letzten halben bez. ganzen Resonanzschwingung erworben worden sein, er müsste also mit der Lichtintensität steigen. Da wir aber für die wirklichen Anfangsgeschwindigkeiten dies nicht zutreffend fanden (25), folgt, dass die Annahme einfacher Resonanzbewegungen den Erscheinungen nicht genügt. Es bleibt danach die Annahme complicirterer Bewegungsbedingungen der inneren Teile des Körpers übrig, ausserdem aber auch die bis auf weiteres näher scheinende Vorstellung, dass die Anfangsgeschwindigkeiten der ausgestrahlten Quanten überhaupt nicht der Lichtenergie entstammen, sondern innerhalb der Atome schon vor der Belichtung vorhandenen heftigen Bewegungen, sodass die Resonanzbewegungen nur eine auslösende Rolle spielen.

Schon die Grösse der beobachteten Anfangsgeschwindigkeiten, z. B. „3 Volt" ($= 8 . 10^7$ cm/sec) bei Aluminium (34, 36), widerspricht der Annahme, dass dieselben von einer halben Lichtschwingung — oder auch mehreren solchen — gewöhnlicher Intensität gekommen seien; Spannungsdifferenzen von 3 Volt kommen in solchem Licht nicht vor. Auch haben wir die Normalcomponente der Anfangsgeschwindigkeiten nicht deutlich verändert gefunden, wenn die in gleicher Richtung genommene Componente der elektrischen Kraft des Lichtes bis zu Null reducirt wurde (Fall *A*, 27).

1) Diesem einfachen Fall entsprechen auch die Kräfte, welche v. Helmholtz in seiner elektromagnetischen Dispersionstheorie voraussetzt (Wiss. Abhandl. 3. p. 503) und zwar, wie dort gezeigt wird, mit dem Erfolge sehr weitgehender Erklärung der Dispersions- und Absorptionserscheinungen.

29. Bei beschleunigender äusserer Kraft sind die Feldstärken maassgebend für die Wirkung. — Es war für das Stadium IV der Wirkung (17) charakteristisch, dass daselbst trotz vorhandener beschleunigender äusserer Kraft volle Ausstrahlung doch noch nicht eintritt. Wir untersuchen nun zuerst den Einfluss variirten Abstandes der Platten *UE* auf die Erscheinung. Tab. XII enthält hierauf bezügliche Resultate, deren graphische Darstellung sich bereits in Fig. 1 findet.

Tabelle XII.

Potentialdifferenz zwischen *U* und *E*	Von *U* entweichende Elektricitätsmengen; *U*.				
X	*UE* = 5 mm		10 mm[2]	25 mm	40 mm
	Funkenlicht[1]	Kohlebogenlicht			
Volt					
+100	—	—	1,00*	1,00*	1,00*
20	1,00	1,00	—	1,01*	—
10	—	—	0,94	—	0,79
3	—	—	—	0,78	—
2	0,94	0,95	0,85	—	0,29
1	0,88	0,90	0,79	0,57	0,26
0,5	0,84	0,87	0,73	0,29	0,24
0,3	—	—	0,65	—	—
0,2	—	0,74	0,55	—	—
0,1	—	0,56	—	—	—
0	0,39	0,46	0,40	0,28	0,20

* Mit Correction wegen Leitung, vgl. Anm. zu 12.

1) Man bemerkt beim Vergleich der Columnen 2 und 3, dass die Wirkung des Funkenlichtes etwas kleiner ist als die des Bogenlichtes, am meisten bei den kleinsten äusseren Kräften. Ich glaubte hierin früher (4) eine Wirkung der elektrostatischen Kräfte zu sehen, welche die gleichzeitig im Raume zwischen *U* und *E* befindlichen Quanten aufeinander ausüben; denn diese Kräfte sind proportional zu setzen der Zahl dieser Quanten, d. i. der Momentanintensität des Lichtes, sie würden also grösser sein bei Funken- als bei Bogenlicht und sie sind der äusseren Kraft entgegen gerichtet. Der vorhandene Unterschied in der Wirkung der beiden Lichtarten findet jedoch jetzt eine andere und ausreichende Erklärung in der Verschiedenheit der diesen Lichtarten zugehörigen Anfangsgeschwindigkeiten (26, 31), während elektrostatische Kräfte jener Art in keinerlei Weise weiter sich anzeigten.

2) Wie Tab. V, Columne 2.

Während also bei verzögernden Kräften die Potentialdifferenz zwischen U und E allein maassgebend war für die Wirkung (21), kommt es hier, bei den beschleunigenden Kräften auf die Potentialdifferenz sowohl, wie auch auf den Abstand der Platten an, jedoch angenähert so — wie man unmittelbar aus der graphischen Darstellung sieht —, dass der Quotient beider Grössen, d. i. die Stärke des zwischen U und E angenähert homogenen Feldes, maassgebend ist. Die grössten Abweichungen hiervon kommen beim Fehlen äusserer Kraft vor (letzte Zeile der Tab. XII), wo die Wirkung bei allen Abständen $\overline{UE}$ die gleiche sein sollte. Es war zu vermuten, dass hier die Glaswände, welche die Platten umgeben, durch die seitlich entweichende Strahlung (17, Stadium IV) Ladung angenommen und dadurch störende, fremde Kräfte geliefert hatten. Dies hat sich bestätigt bei Wiederholung der Versuche nach Bedeckung der Glaswand mit einer metallischen Hülle (HH, Fig. 1), die wie U und E berusst war und eine Oeffnung zum Eintritt des Lichtes besass. Um die angenäherte Homogenität des elektrischen Feldes zwischen U und E nicht zu zerstören, wurde bei allen Abständen $\overline{UE} > 5$ mm das Potential der Hülle stets — wo nicht besonderes bemerkt — gleich dem arithmetischen Mittel der Potentiale von U und E gehalten, nur bei $\overline{UE} = 5$ mm waren Hülle und Platte E miteinander verbunden, hatten also gleiches Potential. Es wurden so folgende Resultate erhalten:

Tabelle XIII.

Hülle im Rohr; Kohlebogenlicht.

Pot.-Diff. zwischen U und E; X	Von U entweichende Elektricitätsmengen; U.			
	$\overline{UE} = 5$ mm	10 mm	25 mm	40 mm
Volt				
+100	—	—	1,00*	1,00*
20	1,000*	1,000*	—	—
3,96	—	—	0,908	0,838
1,96	0,852	0,909	0,865	0,799
0,97	0,831	0,864	0,781	0,751
−0,030	0,671	0,634	0,605	0,669

Mittelwert U (−0,030 Volt) = 0,645

* Mit Correction wegen Leitung, vgl. Anm. zu 12.

Soweit die Genauigkeit geht, ist jetzt die Ausstrahlung bei der Potentialdifferenz Null, bez. 0,030, nicht mehr abhängig von dem Abstande $\overline{UE}$. Ausserdem ist aber der Mittelwert dieser Ausstrahlung, 0,645, viel höher als jeder der früher, bei blanker Glaswand ohne äussere Kraft erhaltenen Werte (Tab. XII, letzte Zeile), was die oben über den Einfluss der Glaswand gemachte Voraussetzung bestätigt.[1])

Ordnet man sämtliche beobachteten Wirkungen *U*, Tab. XIII, nach den zugehörigen Feldstärken, so erhält man die in Tab. XIIIa, Columne 2, enthaltene stetig absteigende Reihe, welche keinen Zusammenhang mehr zeigt mit den daneben stehenden Abständen $\overline{UE}$, und also den vorangestellten Satz rechtfertigt. Mit aufgenommen sind auch die drei Werte Nr. 2, 4 und 8 aus Tab. XII, Columne 3, deren guter Anschluss an ihre Nachbarn anzeigt, dass bei einem Abstand $\overline{UE} = 5$ mm und beschleunigenden Potentialdifferenzen über 0,5 Volt ein Einfluss der Glaswände nicht merkbar wird.[2]) Aus der Reihe fallen nur die beiden Werte Nr. 3 und 6, entnommen der Tab. XIII, Columne 2. Zu diesen ist zu bemerken, dass sie unmittelbar nach frischer Berussung von *U* erhalten worden sind, während alle übrigen Werte auf Russflächen sich beziehen, welche einen oder mehrere Tage alt waren. Um etwa 10 Proc. erniedrigte Wirkungen bei kleinen beschleunigenden Kräften habe ich auch noch ein zweites Mal beobachtet, wieder als die Berussung unmittelbar zuvor erneuert worden war. Es werden für die Folge nur die älteren Russflächen in Betracht gezogen werden.

---

1) Dass dies selbst beim Abstande $\overline{UE} = 5$ mm zutrifft, zeigt wieder an, wie stark tangentiale Geschwindigkeitscomponenten vertreten sind (19, 20).

2) Es werden dementsprechend auch die bei verzögernden Kräften über 0,5 Volt ohne Schutzhülle beobachteten Werte (Tab. VIII, IX) als ungefälscht angesehen.

Tabelle XIIIa.

Feldstärke $5X/\overline{UE}$	Von U entweichende Menge U	Abstand $\overline{UE}$, bei welchem beobachtet wurde	Nr.
Volt / 5 mm		mm	
20, 12,5, 10, 20	1,00	25, 40, 10, 5	1
2	0,95	5	2
1,96	0,852	5	3
1	0,90	5	4
0,98	0,909	10	5
0,97	0,881	5	6
0,79	0,908	25	7
0,5	0,87	5	8
0,50	0,838	40	9
0,49	0,864	10	10
0,39	0,865	25	11
0,25	0,799	40	12
0,19	0,781	25	13
0,12	0,751	40	14
0	0,645	(Mittelwert)	15

30. Nur auf diejenige Feldstärke kommt es an, welche an der belichteten Oberfläche herrscht. — Bisher war das elektrische Feld zwischen U und E angenähert homogen; jetzt vergleichen wir ein solches Feld (a) mit einem inhomogenen (b).

Die Potentialdifferenz zwischen U und E war in beiden Fällen die gleiche, 4 Volt beschleunigend, während aber im Falle a die Hülle mittleres Potential hat — wie bisher stets —, hat sie im Falle b das Potential von U. Das Feld ist daher in letzterem Falle verstärkt gegen E zu, geschwächt gegen U hin.

Versuch	Potentiale			Von U entweichende Menge
	U	Hülle	E	
a	0	2 Volt	4 Volt	0,908
b	0	0	4 „	0,796

$\overline{UE} = 25$ mm.

Man sieht, dass die Wirkung in den beiden Fällen wesentlich verschieden ausfiel, und zwar entspricht dem an U schwächeren Feld die geringere Wirkung. Zu bemerken ist, dass an der Hülle im Falle b Ladungsaufnahme nicht nachweisbar war, wodurch der Einwand einer möglichen directen Einwirkung des verringerten Potentiales der Hülle wegfällt.

31. Nach dem Vorhergehenden (29, 30) kann das Ansteigen der Wirkung bei steigender, beschleunigender, äusserer Kraft — welches wir als Stadium IV beschrieben (17) — aufgefasst werden als Folge einer besonderen, verzögernden, nur in kleinen Entfernungen von der belichteten Oberfläche wirksamen Kraft elektrischer Art. Das Vorhandensein einer solchen Kraft wird auch angezeigt durch die andere Erscheinung, dass ein (negativ) geladener Körper ohne weiteres nichs von seiner Ladung im Vacuum verliert (4, Anm. 2), obgleich sein eigenes elektrisches Feld die Ladung von ihm forttreibt und obgleich das Vacuum fähig wäre, dieselbe aufzunehmen (3).

Wir betrachten die so angezeigte Kraft K, gemessen in Volt/cm, als Function des Abstandes s von der Körpergrenze. Der grösste Abstand, in welchem die Kraft eben noch merkbar wirkt, werde mit σ bezeichnet und

$$\int_{\varrho}^{\sigma} K\,ds = \int_{\varrho}^{\infty} K\,ds \text{ mit } \Pi,$$

wobei $\varrho < \sigma$ eine constante Länge von der Grössenordnung der Moleculardistanz im betreffenden festen Körper vorstelle. Π hat die Bedeutung, die Geschwindigkeitsverminderung darzustellen[1]), welche die den Körper verlassenden Quanten unter dem Einflusse der Kraft K erleiden. Die nach Passiren des Kraftfeldes K bleibenden, direct messbaren Anfangsgeschwindigkeiten (23) nennen wir äussere Anfangsgeschwindigkeiten; dieselben um Π Volt vergrössert nennen wir innere Geschwindigkeiten.

Es gebe nun die Function $F(P)$ die Quantenzahl an, welche eine „P" übersteigende innere Geschwindigkeit hat.[1]) $F(P)$ hat darnach dieselbe Bedeutung für die inneren Geschwindigkeiten, wie $Y(-P)$ (23) für die äusseren. Es ist $F(0) = 1$, $F(\infty) = 0$, $F'(P)$ negativ.

1) Ueber die benutzte abgekürzte Ausdrucksweise vgl. 23.

Wirkt nun äussere elektrische Kraft vom absoluten Betrage X Volt/S cm und ist dieselbe verzögernd, so wird die dauernd entweichende Menge dargestellt sein durch $F(\Pi + X)$. Ist die Kraft beschleunigend, so subtrahirt sie sich von K, und da K in kleinen Abständen von der Körperoberfläche grosse Werte annehmen kann, wird daselbst innerhalb eines gewissen Abstandes τ noch verzögernde Kraft herrschen, ausserhalb desselben nur beschleunigende. τ ist Function von X/S; für $X = 0$ wird $\tau = \sigma$, sonst ist stets $\tau < \sigma$. Alle Quanten, welche im Abstande τ noch nicht umgekehrt sind, werden überhaupt nicht mehr zu U zurückkehren, sondern dauernd ausgestrahlt werden. Die Zahl dieser Quanten ist daher

$$F\left[\int_{\varrho}^{\tau}\left(K - \frac{X}{S}\right) d\,s\right].$$

Das Integral, welches, wie τ, Function von X/S ist, bezeichnen wir kurz mit $\Phi(X/S)$. Die Natur dieser Function ist allein bestimmt durch das Kraftgesetz $K(s)$; es folgt jedoch für jeden Fall aus dem schon Festgesetzten $\Phi(0) = \Pi$ und die Ableitung $\Phi'(X/S) = -\tau$.

Darnach werden die beobachteten und vom Einfluss reflectirten Lichtes befreiten Wirkungen Y (22) dargestellt für verzögernde Potentialdifferenzen vom absoluten Betrag X durch

$$Y(-X) = F(\Pi + X)$$

und für beschleunigende Potentialdifferenzen X beim Abstand $\overline{U}\overline{E} = S$ durch

$$Y(X) = F[\Phi(X/S)].$$

Ohne äussere Kraft folgt von beiden Seiten her

$$Y(\pm 0) = F(\Pi).$$

Die Form der Curve, welche die Wirkung Y als Function von X darstellt, ist also für verzögernde X allein bestimmt durch die Geschwindigkeitsverteilung, für beschleunigende X durch diese zusammen mit dem Kraftgesetz. Es besteht darnach die Curve aus zwei Zweigen ganz verschiedener Art, welche bei $X = 0$ zusammentreffen. Die Neigungen der beiden

Zweige zur Abscissenaxe sind gegeben für den negativen Zweig durch

$$\frac{dY}{dX} = - F'(\Pi + X)$$

und für den positiven Zweig durch

$$\frac{dY}{dX} = F'\left[\Phi\left(\frac{X}{S}\right)\right] \cdot \Phi'\left(\frac{X}{S}\right) \cdot \frac{1}{S}$$

(2) $$= - F'\left[\Phi\left(\frac{X}{S}\right)\right] \frac{\tau}{S} \, .$$

Für $X = 0$, wo beide Zweige zusammentreffen, ergiebt sich von der negativen Seite her die Ableitung $- F'(\Pi)$, von der positiven Seite her $-F'(\Pi) . \sigma / S$. Es müssen daher die beiden Zweige hier eine Ecke miteinander bilden derart, dass beim Uebergang von der negativen zur positiven Seite die Neigungstangente sprungweise sich vermindert im Verhältnis von $S : \sigma$. Ist σ, wie wir nach den bisherigen Versuchen annahmen, klein gegen die benutzten Plattenabstände S, so wird der positive Zweig bei $X = 0$ nahe horizontal ansetzen müssen trotz der Steilheit des negativen Zweiges, welche die Versuche an dieser Stelle ergeben haben.

32. Diese Folgerung aus dem Bestehen einer verzögernden Oberflächenkraft mit kleinem Wirkungsbereich hat sich bestätigt bei eingehender Untersuchung der Umgebung des Nullpunktes der äusseren Kraft. Es wurde hierzu das Galvanometer an Stelle des Elektrometers gesetzt, denn das letztere kann nur Mittelwerte der Wirkung geben, innerhalb eines durch die Grösse seines Ausschlages bestimmten Kraftintervalles, was Singularitäten in der Verteilung der Wirkung verwischen muss. Die Platten U und E waren mit der Hülle umgeben, welche mittleres Potential erhielt (29), und es wurde, um nur den axialen Teil des elektrischen Feldes zu benutzen, die magnetische Kraft der Stromrolle SS, Fig. 1 zu Hülfe genommen (18). Folgendes sind die Mittelwerte von je 15—20 Galvanometerablesungen mit abwechselnd gewendeter Stromrichtung.

Tabelle XIV.

$\overline{UE} = 10$ mm; Zinkbogenlicht.

Pot.-Diff. zu U und E	+1,0	0,5	0,2	0,1	0	−0,1	−0,2	−0,3 Volt
Galvanometerablenkung	30,0	29,8	24,0	24,7	21,3	16,3	11,6	9,45 Sct.

In der graphischen Darstellung Fig. 3 ist, Taf. I, Fig. 1 gegenüber, sehr vergrösserter Abscissenmaassstab benutzt. Die Entfernungen der beobachteten Punkte von der hindurchgezogenen Curve liegen innerhalb der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler[1]), sodass der Neigungssprung sowohl als auch der Anschluss an die Elektrometerbeobachtungen ohne Zwang sich ergeben. Allerdings erscheint der Eckpunkt nicht bei 0 Volt, sondern bei + 0,04 Volt, was dahin gedeutet werden kann, dass die beiden Russflächen U und E um letzteren Betrag elektromotorisch voneinander verschieden waren.[2]) Auch als Aluminium- und Platinplatten statt der Russflächen untersucht wurden (34), erschien deutlich der Eckpunkt (vgl. Taf. I, Fig, 2) und auch hier wies er ähnliche kleine Verschiebungen auf.

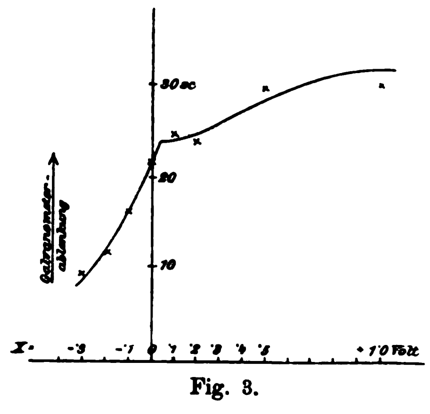


Fig. 3.

33. Der Gesamtverlauf der Wirkung bei Russ findet sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es sind dabei die bisherigen Beobachtungen zum Teil zu Mittelwerten vereinigt und, wo es nötig war, neue hinzugefügt (vgl. Columne 3). Aus der beobachteten Wirkung U (Columne 2), welche überall auf den Plattenabstand $\overline{UE} = 5$ mm bezogen ist, ist nach Gleichung (1) (22) die reducirte Wirkung Y

1) Dieselben sind hier verhältnismässig gross, denn das Galvanometer berücksichtigt nur Momentanwerte der sehr inconstanten Lichtintensität. Ich bin deshalb bei der entsprechenden Untersuchung für Aluminium und Platin (34) wieder zum Elektrometer zurückgekehrt, welches Zeitintegrale der Intensität benutzt und bei genügender Kleinheit der Ausschläge (13) die Eckpunkte ebenfalls zweifellos erscheinen liess.

2) Stellte man zwei Platten verschiedener Metalle im vollständigen Vacuum einander gegenüber, so würde die Aufsuchung des Eckpunktes — in Versuchen wie die obigen — Aufschluss geben können über die wahre Grösse der Contactpotentialdifferenz der betreffenden beiden Metalle gegeneinander. (Zu vergl. ist die Anm. zu 34.)

berechnet[1]) und in Columne 4 der Tabelle, sowie in Taf. I, Fig. 2 eingetragen.

Tabelle XV.

Russ; Kohlebogenlicht.

Pot.-Diff. zwischen U und E X	Beobachtete Wirkung U	Bemerkungen		Vom Einfluss reflectirten Lichtes befreite Wirkung Y
Volt				
−2,50	−0,00609	Aus Tab. VIII.		} < 0,0005
−1,70	−0,00576	} Mittelwerte aus Tab. VIII.		
−1,38	−0,00411			0,0016
−1,20	0			0,0056
−1,020	+0,01097			0,0165
−0,831	0,0364	Neu beobachtet.[2]) UE = 5 mm. Hülle im Rohr verbunden mit E (vgl. 29).		0,0419
−0,609	0,0920			0,0973
−0,412	0,216			0,221
−0,220	0,358			0,363
−0,030	0,645	Aus Tab. XIII.		0,649
0	0,720	Nach Tab. XIV.[3])		0,724
+0,12	0,751	Aus Tab. XIIIa.		0,754
0,22	0,790	Mittelwert aus Nr. 12 u. 13	Tab. XIIIa.	0,792
0,47	0,859	„ „ Nr. 8, 9, 10, 11		0,860
0,92	0,906	„ „ Nr. 4, 5, 7		0,906
2,0	0,95	} Aus Tab. XII.		0,95
20	1,00			1,00

34. Um die Wirkung bei anderen Körpern als Russ zu untersuchen, wurden die Platten U und E, sowie die Hülle (29)

1) Die zur Ausführung der Reduction nötigen Werte $U(-X)$ wurden, wo directe Beobachtung nicht vorlag, in genügend grossem Maassstab graphisch interpolirt.

2) Dass diese neuen Beobachtungen den Nullpunkt der Wirkung bei −1,20 Volt erscheinen lassen, während die früheren (Tab. X) −1,1 Volt ergaben, rührt wahrscheinlich nur daher, dass erstere nur mit ruhig brennendem, schon einige Zeit vorher entzündetem Lichtbogen ausgeführt wurden, letztere mit zischendem, nur für den Augenblick des Versuches entzündetem Bogen. Der zischend brennende Bogen scheint sich in seiner Wirkung dem Metallbogen etwas zu nähern (vgl. 26).

3) Es wurde der Nullpunkt der Potentialdifferenzen an den graphisch interpolirten Eckpunkt verlegt (vgl. Fig. 3, 32) und alsdann die Ordinaten auf das sonst gebrauchte Maass reducirt, indem für $X = -0{,}030$ Volt, $U = 0{,}645$ gesetzt wurde (Tab. XIII).

und der Rohransatz (*r*, Fig. 1b) einmal aus Aluminium und dann auch aus Platin hergestellt. Es wurde nur der Abstand $\overline{UE} = 5$ mm benutzt; folgendes sind die Resultate.

Tabelle XVI.

Aluminium; Kohlebogenlicht.

Potentialdifferenz zwischen *U* und *E*	Beobachtete Wirkung *U*	Vom Einfluss reflectirten Lichtes befreite Wirkung *Y*	Potentialdifferenz zwischen *U* und *E*, wenn der Nullpunkt derselben an den Eckpunkt der Curve verlegt wird *X*
Volt			Volt
−19,98	−0,205	<0,003	−20,25
− 9,98	−0,208		−10,25
− 5,98	−0,208		− 6,25
− 3,98	−0,205		− 4,25
− 2,73	−0,195	0,005	− 3,00
− 2,11	−0,188	0,010	− 2,38
− 1,732	−0,174	0,019	− 2,01
− 1,483	−0,160	0,032	− 1,76
− 1,226	−0,149	0,040	− 1,50
− 0,983	−0,1045	0,071	− 1,26
− 0,728	−0,0690	0,092	− 1,00
− 0,498	0	0,147	− 0,77
− 0,274	+0,102	0,240	− 0,55
− 0,023	0,264	0,397	− 0,30
+ 0,0031	0,292	0,425	− 0,27
0,052	0,318	0,450	− 0,22
0,087	0,349	0,482	− 0,19
0,18	0,427	0,560	− 0,09
0,290	0,497	0,626	+ 0,02
0,389	0,545	0,657	0,12
0,48	0,550	0,646	0,21
0,97	0,661	0,698	0,60
1,487	0,817	0,829	1,21
1,96	0,909	0,916	1,69
3,96	0,977	0,976	3,69
7,92	0,998	1,00	7,65
19,93	0,995		19,66
29,92	1,008		29,65
49,92	1,000		49,6

Tabelle XVII.

Platin; Kohlebogen.

Potential-differenz zwischen *U* und *E*	Beobachtete Wirkung *U*	Vom Einfluss reflectirten Lichtes befreite Wirkung *Y*	Potentialdifferenz zwischen *U* und *E*, wenn der Nullpunkt derselben an den Eckpunkt der Curve verlegt wird *X*
Volt			Volt
− 14,98	− 0,107	< 0,002	− 15,12
− 8,96	− 0,106	< 0,002	− 9,08
− 4,97	− 0,105	< 0,002	− 5,09
− 2,46	− 0,104	< 0,002	− 2,58
− 1,96	− 0,0973	0,003	− 2,08
− 1,47	− 0,0815	0,018	− 1,59
− 0,935	0	0,097	− 1,06
− 0,601	+ 0,0890	0,172	− 0,72
− 0,303	0,292	0,379	− 0,42
− 0,010	0,567	0,652	− 0,13
+ 0,093	0,686	0,771	− 0,03
0,193	0,720	0,798	+ 0,07
0,293	0,720	0,785	0,17
0,742	0,827	0,852	0,62
1,99	0,936	0,934	1,87
3,49	0,981	0,985	3,37
9,97	0,99 } 1,00	1,00	9,85
19,97	1,01 } 1,00	1,00	19,85

Zu bemerken ist bei Aluminium, dass nach frischem Smirgeln der gesamten Metalloberflächen der Apparat sofort zusammengesetzt und evacuirt wurde. Die Beobachtung begann, als die Pumpe der Grenze ihrer Wirksamkeit nahe gekommen war, etwa eine Stunde nach dem Smirgeln. Dabei zeigte sich anfangs die absolute Grösse der Wirkung im Abnehmen begriffen, was etwa $^3/_4$ Stunde lang andauerte, das ist etwa eben so lange, als die Pumpe noch Gasbläschen aus dem Apparat entfernte; von da ab blieb die Wirkung 10 Tage lang unverändert. Auf diesen letzteren Zustand bezieht sich die Tabelle. Der Eckpunkt der Curve der *U* wurde bei + 0,273 Volt gefunden; es wurde auch hier angenommen (vgl. 32), dass die

Potentiale der Elektrodenflächen U und E bei metallischer Verbindung derselben um jenen Betrag verschieden waren und dementsprechend die Potentialscala um 0,273 Volt verschoben, wodurch die letzte Columne der Tabelle resultirt.[1])

Bei Platin, das ebenfalls in frisch gesmirgeltem Zustand benutzt wurde, fand sich der Eckpunkt der Curve bei + 0,12 Volt, und es ist die Potentialscala für die letzte Columne der Tabelle ebenfalls dementsprechend verschoben worden.

Taf. I, Fig. 2 zeigt den Lauf von $Y(X)$ zugleich für Kohle, Aluminium und Platin.

35. Innere Geschwindigkeiten. — Der negative Zweig von $Y(X)$ giebt, wie wir sahen (31), die Werte der Geschwindigkeitsverteilungsfunction F direct an für alle inneren Geschwindigkeiten, welche grösser sind als „Π". Auf die Fortsetzung der Function F für Geschwindigkeiten kleiner als „Π" kann geschlossen werden aus dem positiven Zweig von Y. Die Neigung des letzteren wächst, wie Taf. I, Fig. 2 zeigt, von $X = 0$ ab, wo sie nahe Null ist, mit zunehmendem X rasch an. Da nun τ mit zunehmendem X nur abnehmen kann, muss F' nach Gleichung (2) (31) zunehmen. Es wird daher die Function F über $X = 0$ hinaus nach rechts hin ihren Lauf mit weiter noch zunehmender Steilheit fortsetzen, wie dies die punktirte Linie *o a* in Taf. I, Fig. 2 für den Fall des Platins andeutet. Für noch weiter wachsende X nähert sich Y' bald der Null, welcher Wert bei $X = 10$ Volt oder $X/S = 20$ Volt/cm für alle drei Körper schon sehr nahe errreicht ist und wobei Y sehr nahe gleich 1 wird, wie Taf. I, Fig. 2 und die Tabellen zeigen. Hier werden durch Gleichung (2) für die Function F zwei Fälle als möglich angezeigt. Entweder (A) τ ist schon Null geworden, sodass F' noch weiterhin, bis zu $F = 1$, grosse Werte behalten kann (*a A* in Taf. I, Fig. 2), oder (B) τ ist noch nicht Null, sodass F' es werden muss (*a B* in Taf. I,

1) Es schien die Potentialverschiedenheit der Platten, E negativ gegen U, während der ersten vorgenommenen Belichtung von U sich herausgebildet zu haben, was auf Polarisation von E, etwa durch Belag mit negativen, durch Absorption der Kathodenstrahlen in dem vorhandenen Dampfresiduum (12) entstandenen Trägern deutet. Auch bei Kohle und Platin war der Sinn der Potentialverschiedenheit derselbe, nur ihre Grösse geringer.

Fig. 2). Fall *A* würde bedeuten, dass das Kraftintegral *II* nur sehr klein, kaum gleich 0,1 Volt sein kann und dass unter den inneren Geschwindigkeiten der Quanten verschwindend kleine Geschwindigkeiten am meisten vertreten sind. Die Voraussetzung dieses Falles, dass nämlich τ bei einem Kraftwerte von 20 Volt/cm der Null schon nahe sei, dass also, nach der Bedeutung von τ (31), die Kraft *K* wesentlich höhere Werte als 20 Volt/cm in ihrem ganzen Bereiche nicht aufweise, widerspricht jedoch der Erfahrung. Denn äussere, der Kraft *K* entgegengerichtete Kräfte bewirkten selbst in der Grösse von 45000 Volt/3,6 cm kein Entweichen von (negativer) Elektricität aus einer im Vacuum befindlichen Aluminiumfläche (4, Tab. I, Anm. 2). Wir betrachten danach den Fall *A* als ausgeschlossen und daher den Fall *B* als zutreffend. Dies bedeutet, dass weitaus die meisten, durch das Licht im Innern des Körpers ausgelösten Quanten daselbst eine bestimmte, verhältnismässig grosse Geschwindigkeit haben, welche als die wahrscheinlichste innere Geschwindigkeit eines Quants zu bezeichnen wäre, und dass sowohl geringere als grössere Geschwindigkeiten als diese zwar vorkommen, jedoch beide nur in geringem, mit zunehmender Abweichung von der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit rasch gegen Null herabsinkendem Maasse.[1])

Zu berücksichtigen ist, dass unsere Angaben nur auf die nach einer bestimmten Richtung hin, nämlich der Oberflächennormalen, genommenen Componenten der Geschwindigkeiten sich beziehen (23), während das Bestehen anderer Geschwindigkeitsrichtungen wirklich nachgewiesen ist (8, 18, 19, 20, 29). Mit Rücksicht hierauf kann bemerkt werden, dass die von uns gefundenen, in den Tab. XV—XVII niedergelegten Verteilungen der äusseren Normalcomponenten, wie mir durchgeführte Rechnungen zeigen, weder dem Falle des Bestehens einer einzigen bestimmten inneren Geschwindigkeitsgrösse mit gleicher Wahrscheinlichkeit für jede mögliche Richtung derselben entsprechen, noch auch etwa dem Falle, dass die inneren Geschwindigkeiten

---

1) Es sei bemerkt, dass unsere Beobachtungen gegen etwaiges Bestehen innerer Geschwindigkeiten ganz anderer, kleinerer Grössenordnung nichts aussagen.

seits und Platin und Kohle andererseits, welche elektromotorisch weit voneinander verschieden sind, eine deutliche Verschiedenheit in der Grösse des Kraftintegrales Π zu erwarten. Eine solche würde bei gleich angenommenen inneren Geschwindigkeiten dadurch sich äussern, dass die betreffenden Y-Curven in ihren negativen Zweigen horizontal gegeneinander verschoben erschienen. Dies ist aber nicht der Fall; Platin und Kohle zeigen (Taf. I, Fig. 2) in den kleinen Werten von $Y(-X)$ mehr Verschiebung gegen einander als Aluminium gegen Platin, und in den grossen Werten von $Y(-X)$ steht Kohle dem Aluminium näher als dem Platin. Die Verschiedenheit von Π könnte allerdings bestehen und nur nicht zu jenem Ausdruck kommen dann, wenn, im Falle der Kraftart b), mit grösserer Anziehung zwischen Körper und Quanten jedesmal auch grössere innere Anfangsgeschwindigkeiten der Quanten verbunden wären; hiervon ist jedoch ohne weiteres eher das Gegenteil wahrscheinlich. Es kann also gesagt werden, dass eine specifisch verschiedene Anziehung zwischen den untersuchten Körpern und der negativen Elektricität in unseren Versuchen durchaus nicht bemerkbar wird. Will man eine solche Anziehung dennoch als bestehend annehmen, wofür elektrochemische Gründe sprechen, so wäre ihr nach unseren Versuchen eine Wirkungssphäre zuzuschreiben, welche von kleinerer Grössenordnung ist als die Moleculardistanz in den von uns untersuchten festen Körpern. In diesem Falle würde die Anziehung zum Kraftintegral Π nichts beitragen; sie würde dann aber an der Ausbildung von Contactpotentialdifferenzen an den Berührungsflächen von Metallen ebenfalls nicht beteiligt sein können.

Dass in Luft elektrische Doppelschichten an Leiteroberflächen bestehen, erscheint nicht zweifelhaft[1]; über das Fortbestehen derselben im Vacuum ist nichts bekannt. Zu den wirksamsten Mitteln, anhaftende Gasschichten von einer Metallplatte zu entfernen, gehört die Benutzung der Platte als Kathode bei der Glimmentladung. Ich habe dies Mittel auf die Platinplatte angewandt, deren lichtelektrisches Verhalten vorher mit den oben angegebenen Resultaten (34) untersucht

1) P. Lenard, Wied. Ann. 46. p. 584. 1892; Quecksilber Tab. XVII daselbst.

worden war. Der Apparat wurde dazu mit Wasserstoffgas[1]) beschickt, worauf eine vielzellige Accumulatorenbatterie die Platinplatte, als Kathode, 6 Stunden lang mit Glimmlicht bedeckt hielt; die gegenüberliegende Platinplatte (E) war Anode. Hätte dabei Π eine Abnahme erfahren, so hätte sich dies durch Anwachsen von $Y(0)$ erkennbar machen können. Solches trat aber nicht ein; $Y(0)$ wurde vielmehr am Schlusse der Behandlung, nachdem der Apparat wieder evacuirt worden war, gleich etwa 0,5 gefunden, also noch kleiner als vorher. Zu berücksichtigen wäre auch, dass zur Erklärung der Erscheinungen angenommen werden müsste, es seien alle drei untersuchten Körper, und Platin auch nach obiger Behandlung, aussen negativ belegt.

Von der Kraftart c) kann dagegen gesagt werden, dass nicht nur ihr Vorhandensein, soweit gegenwärtige Kenntnis geht, keinem Zweifel unterliegt, sondern dass auch ihre Eigenschaften unseren Beobachtungen ohne weiteres entsprechen. Diese Kraft hat im Abstande s die Grösse $K = 300\,e/4\,s^2$, worin e die Ladung eines einzelnen, selbständig beweglichen Quantums, gleich $6{,}6 \,.\, 10^{-10}$ statischen Einheiten, wäre.[2]) Danach ergiebt sich:

$K(s) =$	wenn $s =$	$\Pi = \int_{\varrho}^{\infty} K\,ds = \int_{\varrho}^{\sigma} K\,ds =$	wenn $\varrho =$
Volt/cm	mm	Volt	mm
0,0005	$0{,}1 = \sigma$	0,5	10^{-6}
5	0,001	5	10^{-7}
$5 \,.\, 10^6$	10^{-6}		

Es genügt also diese Kraft der Bedingung unmerklich zu werden in Abständen, die klein sind gegenüber den in unseren Versuchen benutzten Plattenabständen $\overline{UE}$, jedoch gross gegenüber den Moleculardistanzen; sie nimmt ferner in Abständen, welche noch nicht unterhalb der Moleculargrösse liegen, Werte

1) Wasserstoffgas erschien, gegen Wasser wenigstens, weniger negativ als Luft (Wied. Ann. **46.** p. 627. 1892); nach J. J. Thomson (Phil. Mag. **37.** p. 341. 1895) wäre es sogar positiv gegen Wasser.

2) Vgl. die Anmerkung zu 24.

von solcher Höhe an, dass dadurch das Nichtentweichen der Elektricität aus unbelichteten, stark geladenen Leitern im Vacuum (4, Tab. I, Anm. 2) erklärlich ist, und ihr Integralwert Π liegt über der durch unsere Versuche angezeigten unteren Grenze (35).

Versuche in gaserfülltem Raum.

39. In früheren Versuchen habe ich nachgewiesen, dass Kathodenstrahlen die Luft elektrisch leitend machen[1]); es soll jetzt untersucht werden, ob dies bei allen Geschwindigkeiten der Strahlen eintritt, oder ob, wie die Unipolarität der lichtelektrischen Wirkung anzuzeigen scheint (9, 11), eine untere Grenze der Strahlengeschwindigkeit hierfür besteht. Hierzu wurde der folgende Apparat benutzt (Fig. 4). Der zu bestrahlenden Platte U stand die Fläche E gegenüber, deren Mitte aus feinem Drahtnetz bestand (Maschengrösse 1 mm², Drahtdicke 0,1 mm); jenseits des Netzes findet sich der Aluminiumring R. U, E und R sind voneinander isolirt, sodass links und rechts von E zwei beliebige elektrische Felder hergestellt werden können, deren gegenseitige Unabhängigkeit durch das mit E verbundene, rechts durch Drahtnetz geschlossene, bei g zum Lichteinlass durchbohrte Rohr ee gewährleistet sind. E ist mit der Erde verbunden und im Raume zwischen U und E ist alles, auch das Netz von E, gut berusst. Das Glasrohr, welches das Ganze umschliesst, kann mit beliebigen Gasen bei messbarem Druck gefüllt werden. Die Stromspule SS verhindert wieder die Ausbreitung der Strahlung (18), sodass stets nahezu die gesamte aus-

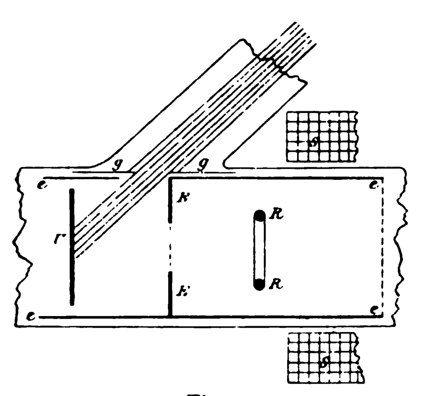


Fig. 4.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 240. 1894.

gestrahlte Quantenmenge nach R hin gelangt, unabhängig von der Grösse der beschleunigenden Kraft zwischen U und E. Lichtquelle war der Zinkbogen.

Die Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt. Durch Abänderung der Potentialdifferenz zwischen U und E ist die Geschwindigkeit der Strahlen, welche durch das Netz nach R hin gelangen, regulirbar und sie ist nach den vorhergegangenen Versuchen jedesmal bekannt. Es ist nun zu untersuchen, ob im Raume um R nicht nur negative Elektricitätsträger durch Absorption der Strahlen im Gase entstehen, sondern auch positive Träger. Erst der letztere Fall würde wahre, nicht unipolare Leitfähigkeit des Gases bedeuten. Es wurde daher R mit dem Elektrometer verbunden und zugleich, gemeinsam mit dem Gehäuse des Elektrometers, negativ geladen. Eine Ladungsabnahme von R bei Belichtung von U, angezeigt durch positiven Gang des Elektrometers, kann dann als sicheres Zeichen für das Vorhandensein positiver Träger und also wahrer Leitfähigkeit angesehen werden.

40. Es waren nur geringe Gasdrucke anzuwenden, um annehmen zu können, dass die Geschwindigkeiten, mit welchen die Quanten in den Raum R gelangen, durch stetige Beschleunigung auf dem Wege von U bis E erlangt worden sind. Diese Annahme wird jedenfalls dann zutreffen, wenn weiter fortgesetzte Verdünnung des Gases sich als einflusslos erweist. Letzteres trat ein in Luft und Kohlensäure bei etwa 0,04 mm, in Wasserstoffgas bei etwa 0,06 mm Quecksilberdruck. Bei allen Drucken unterhalb dieser Grenzdrucke ergaben beschleunigende Potentialunterschiede von elf oder mehr Volt zwischen U und E grosse positive Elektrometergänge an R, Potentialunterschiede von acht oder weniger Volt dagegen nur sehr kleinen Elektrometergang, wie dies Tab. XIX im einzelnen nachweist. Hieraus geht unmittelbar das Bestehen einer Geschwindigkeitsgrenze hervor[1]), deren Grösse weiter unten (42) discutirt wird.

1) Hr. J. S. Townsend findet (Phil. Mag. (6) 1. p. 198. 1901), dass auch materielle, negative Träger die Eigenschaft der Kathodenstrahlen besitzen, neue Träger in Gasen zu erzeugen, und für diese materiellen Träger scheint eine bestimmte Grenzgeschwindigkeit nicht angebbar zu sein.

Tabelle XIX.

Pot.-Diff. zwischen U u. E (beschleunigend) π	Atm. Luft		Wasserstoffgas			
	Drucke in mm Quecksilber					
	0,04	0,004	0,08	0,004	0,00013	Alles Gas fort-gepumpt
Volt	$\varkappa$, Elektrometerscalenteile an R in 10 Secunden					
0	0,11	0,18	0,12	0,15	0,18	0,05
4,00	0,17	0,25	—	—	—	—
8,00	0,31	0,33	0,18	0,20	0,13	0,13
9,00	0,65	0,65	0,27	0,47	0,86	0,74
9,50	0,77	1,7	—	—	—	—
9,70	1,09	3,0	—	—	—	—
10,00	2,05	4,0	0,77	2,4	3,1	1,86
10,50	—	6,7	—	—	—	—
10,70	—	10,2	—	—	—	—
11,00	—	16,7	5,8	12,3	23,8	10,9
12,00	16,4	26,8	16,3	26,4	33,4	42,9
20,0	108	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	6380[1]

Auch in Kohlensäure war das Verhalten das gleiche. Das Anfangspotential von R überstieg bei allen Versuchen der Tabelle das von U, oder war ihm mindestens gleich, damit nicht Kathodenstrahlen bis R gelangen und so das Elektrometer direct beeinflussen konnten; es waren mit der unten angemerkten Ausnahme 20 Volt für R gewählt. Höhere Potentiale, bis über 100 Volt, ergaben keine wesentlich höheren Elektrometergänge, woraus folgt, dass schon die geringen Potentialdifferenzen genügten, um alle jenseits E erzeugten positiven Träger an R zu sammeln; dies Resultat wird weiter unten benutzt (45). War dagegen das Potential von R niedriger als das von U oder auch gleich dem von U, und lag zugleich

1) Dieser Elektrometergang wurde nicht direct beobachtet, sondern bei Vergrösserung der Capacität des Elektrometersystems von $1{,}14 \cdot 10^{-10}$ Fd. auf $501{,}1 \cdot 10^{-10}$ Fd.; der beobachtete Gang war 14,5 Sct./10 sec. Das Potential von R war bei diesem Versuch 120 Volt negativ gegen E.

das letztere Potential selber unter etwa 11 Volt, so trat negativer Elektrometergang an R ein. Dies beweist, dass auch bei niedrigem Potential von U Kathodenstrahlen in den Raum von R drangen und dass daher der bei diesen Potentialen gefundene Mangel an positiven Trägern nicht etwa durch Abwesenheit der Strahlen zu erklären sei. Starker negativer Elektrometergang wurde z. B. beobachtet bei $U = 10$ Volt und $R = 10$ Volt, beide negativ gegen E, in Luft von 0,04 mm Druck, ebenso bei $U = 0$ bis 20 Volt negativ und $R = 0$ Volt in Luft von 0,04 und 0,004 mm und in Wasserstoff von 0,002 mm Druck.

41. Freie Weglängen der Quanten. — Oberhalb der oben (40) angegebenen Grenzdrucke waren wesentlich höhere beschleunigende Potentiale als 11 Volt nötig, um positive Träger im Raume R zu erzeugen. Es deutet dies an, dass alsdann die Quanten auf ihrem Wege von U bis E keine stetige Beschleunigung mehr erfuhren, oder dass ihre freie Weglänge im Gas bei jenen Drucken eben gleich geworden war dem Abstand $\overline{UE} = 14{,}5$ mm. Die mittleren freien Weglängen der betreffenden Gasmolecüle sind bei denselben Drucken 1,9 mm in Luft, 1,2 mm in Kohlensäure und 2,3 mm in Wasserstoffgas[1]; die Strahlenquanten legen daher bei den hier vorkommenden Geschwindigkeiten von der Grössenordnung 1—10 Volt[2]) etwa 10 mal grössere freie Wege zurück als die Molecüle des Gases, in welchem sie sich bewegen, oder etwa 2 mal so grosse Wege als verschwindend kleine, schnellbewegte Körper, welche Gasmolecüle nicht durchdringen können.[3]) Sehr viel grösser waren die freien Weglängen der früher von mir untersuchten, etwa 100 mal schnelleren[4]) Strahlen. Es waren z. B. in Sauerstoff- bez. Wasserstoffgas von 40 mm Druck solche Strahlen von geradlinigem, noch nicht sehr diffusem Verlauf bis zu 5 bez. 10 cm Länge zu be-

---

1) Nach O. E. Meyer, Gastheorie, Tab. p. 192, proportional den Drucken gerechnet.

2) $4{,}5—14 \cdot 10^7$ cm/sec (vgl. 23).

3) Die freie Weglänge solcher Körper wäre $4\sqrt{2} = 5{,}7$ mal so gross als die der Gasmolecüle (vgl. J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) **19.** p. 29. 1860).

4) $0{,}67 \cdot 10^{10}$ cm/sec (Wied. Ann. **64.** p. 287. 1898).

obachten[1], und es ist nachgewiesen[2], dass neben der Richtung auch die Grösse der Geschwindigkeit längs diesen Wegen dieselbe bleibt. Die mittleren freien Weglängen der Molecüle des gasförmigen Mediums, in welchem dies stattfindet, sind nur 0,00019 bez. 0,00034 cm, und hiervon stellen jene Quantenbahnen das 30000fache dar oder das 5000fache der freien Wege kleiner Körper, welche Gasmolecüle nicht durchdringen können. Dies bestätigt den früher in kleinem Intervalle gefundenen Satz[3], dass Kathodenstrahlen um so weniger diffus in Gasen verlaufen und um so weniger absorbirbar sind, je kleiner ihre magnetische Ablenkbarkeit ist; denn dieser Satz kann auch so gefasst werden[4]: dass die freie Weglänge der Strahlenquanten um so grösser wird, je grösser ihre Geschwindigkeit ist.

Dass freie Wege von den angegebenen Längen überhaupt möglich sind, wesentlich längere freie Wege aber dennoch unmöglich — gemäss den Thatsachen der Diffusion und Absorption der Kathodenstrahlen und der hier gefundenen Druckgrenze —, scheint in Hinsicht der Molecüle bez. Atome der Materie anzuzeigen, dass jedes derselben innerhalb des ihm zugehörigen, für seinesgleichen undurchdringlichen Raumes einen Aufbau aus feineren Bestandteilen mit vielen Zwischenräumen und also auch mit vielen Bewegungsmöglichkeiten aufweise. Die Behandlung der Fragen, welche hier schon seit meinen ersten Veröffentlichungen über die Kathodenstrahlen und seit Begründung der neueren Vorstellungen über deren Natur vorliegen, dürfte indessen erst lohnend werden, wenn noch weitere Beobachtungen an Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten beigebracht sind.

42. Der Wert der Grenzgeschwindigkeit für die Bildung positiver Gasträger kann nach Tab. XIX folgendermaassen beurteilt werden. Trägt man die beschleunigenden Potentialdifferenzen x als Abscissen, die zugehörigen Elektrometergänge z als Ordinaten auf, so erhält man Curven, welche von

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 225. Figg. 6 u. 12, II. 1894.
2) l. c. 52. p. 23. 1894.
3) l. c. 51. p. 265. 1894; 52. p. 31. 1894; 56. p. 261. 1895.
4) l. c. 64. p. 279. 1898.

$x = 0$ bei 8,5 Volt nahe horizontal und dicht an der Abscissenaxe laufen, alsdann, innerhalb des Intervalles $x = 8{,}5$ bis 11 Volt, scharf nach oben umbiegen und schliesslich von hier aus wieder nahe geradlinig steil aufwärts weiter führen; der letztere Teil der Curven hat eine vom Punkte $x = 10{,}5$ Volt, $z = 0$ abzielende Richtung, und in allen diesem stimmen die verschiedenen Beobachtungsreihen der Tabelle sehr nahe mit einander überein. Dieser Verlauf ist darstellbar durch die Annahme, dass die von jedem einzelnen Quant erzeugte Trägerzahl innerhalb der Beobachtungsgrenzen proportional sei dem Geschwindigkeitsüberschuss des Quants über die Grenzgeschwindigkeit[1]), und Null, wenn solcher Ueberschuss nicht vorhanden ist. Bezeichnet $N(v).dv$ die Zahl der Quanten, welche das Netz E mit der Geschwindigkeit $v \pm \frac{1}{2} dv$ passiren, V die Grenzgeschwindigkeit, C eine Constante, so wären danach die beobachteten Elektrometergänge $z = C \int N(v).(v - V)\, dv$, das Integral genommen über alle Geschwindigkeiten v, welche grösser sind als V und zugleich grösser als x. Da $N(v) = Y'(x - v)$ ist[2]) (23), ergiebt sich nach Reduction:

$$(3) \quad \begin{cases} z = C \int\limits_{\infty}^{V-x} Y(-X)\, dX & \text{für } x \leqq V \\ \text{und} & \\ z = z(x = V) + C(x - V) & \text{für } x > V. \end{cases}$$

$Y(-X)$ ist dabei aus Tab. IX mit Gleichung (1) bez. aus Fig. 2 zu entnehmen (23); es ist sehr nahe Null für alle Werte von X zwischen ∞ und 2,5 Volt, von wo aus es dann wächst. Setzt man daher in Gleichung (3) $V = 11$ Volt, so nimmt z durchaus den oben beschriebenen, beobachteten Verlauf an, indem es nahe Null bleibt, bis $V - x = 2{,}5$ Volt oder $x = 8{,}5$ Volt geworden ist, dann ansteigt und von $x = V = 11$ Volt an

1) Alle Geschwindigkeiten sind auch hier als lebendige Kräfte gemessen (23).

2) Da wir die tangentialen Geschwindigkeitscomponenten von gleicher Grössenordnung fanden wie die normalen (19, 20), und da ausserdem nur normal soweit beschleunigte Geschwindigkeiten in Betracht zu ziehen sind, dass sie $V = 11$ Volt übersteigen, ist es hier ohne Fehler erlaubt, N durch Y' zu ersetzen.

wieder geradlinig wird. Die gesuchte Grenzgeschwindigkeit ist also 11 Volt, oder in gewöhnlichem Maasse $1{,}5 . 10^8$ cm/sec. = $^1/_{200}$ Lichtgeschwindigkeit; die zugehörige lebendige Kraft, auf deren Ueberschreitung es ankommt, wäre $10^8 . e . V = 2{,}4 . 10^{-12}$ Erg, wenn $e = 6{,}6 . 10^{-10}$ C.G.S. statisch als Quantenladung genommen wird.

43. Bemerkt muss werden, dass dieselbe Grenzgeschwindigkeit gefunden wird, ob der Apparat Luft, Wasserstoffgas oder Kohlensäure enthielt oder ob die Quecksilberluftpumpe dauernd in Thätigkeit erhalten und alles Gas entfernt wurde (vgl. Tab. XIX, letzte Columne). Dass im letzteren Falle überhaupt noch positive Träger gebildet wurden, wird man dem vorhandenen Dampfresiduum (12) zuschreiben; ja es kann sogar angenommen werden, dass in allen Fällen nur dieses Residuum die positiven Träger geliefert hatte, denn die Tab. XIX weist für Gasfüllungen keine wesentlich grösseren Elektrometergänge auf als für den evacuirten Apparat. Es würde dann zu den Gasen eine höhere Grenzgeschwindigkeit als die angegebene gehören. Da indessen eine gegebene Quantenzahl auch nur eine bestimmte Trägerzahl liefern kann, ist bis auf weiteres auch die gegenteilige Annahme zulässig, dass für alle drei untersuchten Gase und für das Dampfresiduum, vielleicht für alle Stoffe überhaupt, die gleiche Grenzgeschwindigkeit gelte. In jedem Falle bleibt das Resultat bestehen, dass Geschwindigkeiten unter der angegebenen Grenze weder die untersuchten Gase, noch die vorhandenen Dämpfe leitend machen.

44. In Hinsicht des ersten Teiles der vorliegenden Untersuchung (12—38) bringt das vorstehende den Beweis dafür, dass Leitungsfähigkeit von Gasresten oder Dämpfen bei allen kleinen beschleunigenden Potentialen überhaupt nicht mitgewirkt hat. Aber auch für die hohen beschleunigenden Potentiale, wo Leitfähigkeit auftritt, ist die Wirkung derselben nur gering im Vergleich zum directen Elektricitätstransport durch Strahlung, wie das Folgende zeigt.

45. Erzeugte Trägerzahlen. — Sei der Potentialunterschied $UE = 12$ Volt, so folgt aus der zugehörigen Zahl der letzten Columne der Tab. XIX und der Elektrometercapacität die Elektricitätsmenge der in 1 sec gebildeten positiven Träger gleich $0{,}039 . 10^{-10}$ Coulomb, während die Quantenmenge, welche

diese Träger erzeugte, 25 . 10^{-10} Coulomb ist.[1]) Das Verhältnis der gebildeten Trägerzahl zur erregenden Quantenzahl ist hier 0,0016; dasselbe wird gleich 0,23 bei $UE = 100$ Volt (nach Tab. XIX). Die hier angegebenen Trägerzahlen wurden im Raume ER (Fig. 4) erzeugt, während die erregenden Quanten, mit den zur Potentialdifferenz UE gehörigen Geschwindigkeiten durch das Netz E eintretend, mit allen Geschwindigkeiten einer nahe gleichförmig verzögerten Bewegung die Strecke $ER = 20$ mm durchlaufen, in der Nähe von R umkehren[2]) und mit denselben Geschwindigkeiten dieselbe Strecke rückwärts durchlaufen, also bei gleichförmig beschleunigter Bewegung längs 2.20 = 40 mm, angefangen mit der Geschwindigkeit nahe Null und beendet mit der zur Potentialdifferenz UE gehörigen Geschwindigkeit. Dieselbe Trägerzahl wird also bei gleicher Potentialdifferenz auch im Raum UE zu erwarten sein, wenn der Abstand $\overline{UE} = 40$ mm ist, und bei $1/n$ Abstand der n^{te} Teil. Hiernach, und für andere Potentiale UE durch lineare Interpolation (nach 42), wurde die folgende Correctionstabelle entworfen, welche die Divisoren angiebt, mit denen jedesmal der an U beobachtete Elektricitätsverlust zu versehen war, um ihn vom Einfluss der Leitung zu befreien.

Tabelle XX.

Potential-differenz UE	Abstand UE			
	5 mm	10 mm	25 mm	40 mm
Volt				
12	1,00	1,00	1,00	1,00
20	1,00	1,00	1,01	1,02
100	1,03	1,06	1,15	1,23
200	1,06	1,12	1,30	1,46

46. Die Unipolarität der lichtelektrischen Wirkung, welche nicht nur in gewöhnlicher Luft, sondern auch bei allen Gas-

1) Beobachtet als von U in 1 sec entweichend bei gleichem Abstand der gleichen Lichtquelle, $\overline{UE} = 5$ mm und 50 Volt beschleunigender Potentialdifferenz.

2) Die Potentialdifferenz ER war in den betrachteten Fällen nahe gleich der UE (40).

verdünnungen zweifellos festgestellt erscheint, findet, wie schon eingangs hervorgehoben (11), ihre Erklärung in der Grösse der festgestellten Grenzgeschwindigkeit (42), welche die Anfangsgeschwindigkeiten der durch das Licht ausgetriebenen Quanten weit übertrifft (25, 26, 36). Auch bei den lichtelektrisch höchst wirksamen Alkalimetallen können danach, der beobachteten Unipolarität entsprechend [1]), die Anfangsgeschwindigkeiten 11 Volt nicht erreichen. Im Gegensatz dazu stehen die sogenannten radioactiven Körper, welche ohne Belichtung zwar ausserordentlich geringe Mengen, diese aber mit ausserordentlich hohen Anfangsgeschwindigkeiten ausstrahlen. Körper der gleichen Art mit Strahlungsgeschwindigkeiten unter 11 Volt könnten bestehen, ohne aber durch die vorteilhafte elektromotorische Methode entdeckbar zu sein.

47. Was die lichtelektrische Wirkung in Gasen von Atmosphärendruck anlangt, so scheint mir für deren auffallende Geringfügigkeit eine widerspruchsfreie Erklärung im einzelnen noch nicht gegeben worden zu sein. Aus Tabelle II geht beispielsweise hervor, dass von einer belichteten Aluminiumoberfläche in Luft bei 83,5 Volt/cm äusserer beschleunigender Kraft nicht $^1/_4$ Proc. der ausgestrahlten Elektricitätsmenge wirklich entweicht und selbst bei 2780 Volt/cm nur 4,7 Proc. dieser Menge. Das Folgende wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nahe gelegt und hält quantitativer Prüfung auch an der übrigen vorhandenen Erfahrung stand, wie mir Rechnungen zeigen, deren Mitteilung ich indessen unterlasse, da über Versuche nicht zu berichten ist. — Da die ausgestrahlten Quanten im dichten Gase schon in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche absorbirt werden müssen (41), wird daselbst eine Anlagerung negativer Träger und also schnelle Bildung einer Doppelschicht mit der negativen Seite nach aussen hin stattfinden müssen. Als Kraft, welche die Ladungen der Träger und damit auch die Träger selbst bis zu einer gewissen Grenze an der Leiteroberfläche festhält, ist die elektrische Kraft zwischen diesen Ladungen und deren elektrischen Bildern vorhanden (38). In der Ausbildung einer solchen Doppelschicht können die lichtelektrischen Ermüdungs-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 43. p. 225. 1891.

erscheinungen der Leiter[1]) bedingt sein, denn dieselbe wird nachfolgende Ausstrahlung rückgängig machen.[2]) Die Grenze für das Anwachsen der Doppelschicht wird durch die maximale Kraft gegeben sein, mit welcher die absorbirten Quanten an ihren Trägern haften. Das Uebersteigen dieser Kraft durch die Kräfte der Doppelschicht selbst hat Rückentladung nach dem Leiter hin zur Folge, während der zu beobachtende geringfügige Elektricitätsverlust nach der Gasseite hin allein nur durch Diffusion der Träger, an der äusseren Grenze der Doppelschicht in derjenigen Entfernung vom Leiter, in welcher die Kraft der elektrischen Bilder schon genügend klein wird, stattfinden dürfte. Die Diffusion aus der Doppelschicht wird unterstützt bez. vermindert durch äussere beschleunigende bez. verzögernde Kraft, wobei es jedesmal nur auf den an der Oberfläche selbst herrschenden Kraftwert ankommen kann, was der Erfahrung ebenfalls entspricht.[3]) Nimmt man an, dass die Träger Luftmolecüle und mit je einem Elementarquantum geladen sind, so genügt ein verzögernder Kraftwert von 0,003 Stat. Einh./cm, um alle Träger zu verhindern, weiter als etwa 0,1 mm von der Oberfläche sich zu entfernen, und also um die Wirkung bei nicht besonders bewegter Luft[4]) ganz zum Stillstand zu bringen.[5]) Bei vermindertem Gasdruck ist die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auch die Wirkung vermehrt (vgl. Tab. II). Erst in ziemlich stark verdünnter Luft wird, nach der gefundenen Grösse der freien Weglängen (41), die Erscheinung aus der unmittelbaren Nachbarschaft der

---

1) Vgl. Hallwachs, Wied. Ann. **37.** p. 666. 1889.

2) Nicht ausgeschlossen ist die Mitwirkung von Doppelschichten, welche von vornherein bestehen, welches letztere z. B. beim Quecksilber der Fall ist, vgl. Wied. Ann. **46.** p. 628. 1892.

3) A. G. Stoletow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **21.** 1889; Uebersetzung mit Zusätzen des Verfassers in Phys. Revue **1.** p. 721. 1892.

4) Ueber den befördernden Einfluss des Anblasens der Oberfläche vgl. E. Bichat u. R. Blondlot, C. Rend. **107.** p. 29. 1888; J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38.** p. 511. 1889; W. Hallwachs, Wied. Ann. **40.** p. 343. 1890.

5) Der angenommene Kraftwert ist derjenige, welcher von Hrn. Righi als maassgebend gefunden wurde für den Stillstand der Wirkung auf Aluminium in Luft (Atti del. R. Ist. Veneto **7.** p. 6. 1889).

Oberfläche heraustreten, worauf dann beim Vorhandensein beschleunigender Kraft die erzeugte Leitfähigkeit der Luft in der schon früher (9) angezeigten Weise mitwirken und dadurch noch grössere Elektricitätsverluste als im Vacuum veranlassen wird.[1])

Kiel, Mitte März 1902.

1) Ueber diesen letzteren Vorgang selbst ist inzwischen eine Arbeit von Hrn. J. S. Townsend erschienen, auf welche hier hingewiesen sei (Phil. Mag. (6) 1. p. 198. 1901).

(Eingegangen 17. März 1902.)

10. *Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen durch Entladung von Condensatoren;* *von Ferdinand Braun.*

1. Der Fall, dass aus einem im Sinne der Geometrie geschlossenen Kreise stehende elektrische Wellen in einer offenen Strombahn erregt werden, kommt öfters vor. Er findet sich bei der Blondlot'schen Anordnung, man kann das Lecher'sche Drahtsystem so auffassen[1]) und er ist von mir (1898) als Senderanordnung mit sehr gutem Wirkungsgrade in die drahtlose Telegraphie eingeführt worden. Ich habe ihn dafür in zwei Formen angegeben:

a) Mit sogenannter *inductiver Erregung* des Senders. Ein Condensatorkreis entladet sich in sich und erregt inductiv in der lange gestreckten offenen, funkenlosen Senderbahn Schwingungen.

b) Mit sogenannter *directer* Schaltung. An einen Punkt des Condensatorkreises ist der Sender unmittelbar angeschlossen.

c) Beide Methoden lassen sich mannigfach durch Parallel- oder Hintereinanderschalten mehrerer Schwingungskreise, desgleichen mehrerer Secundärwindungen, ferner indem die elektromagnetische Koppelung mit der directen combinirt wird (wobei jedoch die Phase des Stromes relativ zur Spannung zu berücksichtigen ist), je nach den Bedürfnissen combiniren.

Der gemeinschaftliche Gedanke aller dieser Anordnungen besteht im Folgenden: Der Condensatorkreis stellt, wegen seiner geringen Dämpfung, gewissermaassen ein Energiereservoir dar; er soll kurz als „Schwingungskreis" bezeichnet werden; die offene Strombahn des Senders dient zur Ausstrahlung der Energie; sie ist infolge dieser Abgabe stark gedämpft, erhält aber die abgegebene Energie aus der geschlossenen Strombahn nachgeliefert. Der unvermeidliche Umsatz von elektrischer Energie in Wärme innerhalb der

1) Vgl. F. Braun, Physik. Zeitschr. 3. p. 148. 1901.

Funkenbahn lässt sich erfahrungsmässig durch Anwendung grosser Condensatorcapacitäten verhältnismässig gering machen.

Andere Funkenstrecken, als diese einzige, bisher nicht zu umgehende, sind ausgeschlossen. Schon dadurch unterscheidet sie sich zu ihren Gunsten von einer auch sonst principiell verschiedenen Anwendung des Flaschenkreises, wie ihn Lodge für denselben Zweck vorschlug, der aus einem langsam schwingenden Flaschenkreis durch Funkenstrecken einen wieder durch eine Funkenstrecke unterbrochenen Hertz'schen Oscillator mit grossen Flügeln statisch nachlud.

Meine oben skizzirten Anordnungen haben, wie es scheint, jetzt alle anderen Senderanordnungen verdrängt; wenigstens arbeitet Marconi sowohl wie Slaby mit denselben.

2. Im Folgenden soll die sogenannte directe Schaltung etwas ausführlicher discutirt werden.

Im Anfang wurde, wie dies nach Marconi's Erfahrungen nahegelegen, ja fast unerlässlich schien, während ein Punkt des Schwingungskreises mit dem Sender verbunden war, ein anderer an Erde gelegt. Dies ist aber ein specieller und complicirter Fall. Ich nehme daher an, dass an zwei Punkte A und B des Flaschenkreises die Drähte AA' und BB' angelegt sind; diese können isolirt oder der eine an Erde liegend gedacht werden. Die Bedeutung der Ansatzdrähte erhellt aus den folgenden Bemerkungen.

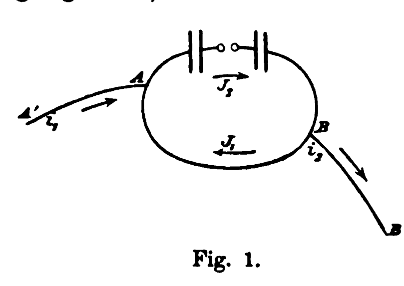


Fig. 1.

In den geschlossenen Strombahnen (vgl. Fig. 1) ist offenbar quasistationäre Strömung *möglich* (d. h. die Stromstärke braucht nicht Ortsfunktion zu sein, sondern kann lediglich Zeitfunction sein), in den offenen ist dies im allgemeinen ausgeschlossen. Für die Verzweigungspunkte A und B gelten die Gleichungen:

$$(1) \qquad \sum i = \gamma_0 \cdot \frac{\partial V}{\partial t},$$

wo $\sum i$ die in den Drähten zum Verzweigungspunkt führenden Ströme, γ_0 die Capacität der Verzweigungsstelle, V das Potential daselbst, t die Zeit bedeutet.

Sind die Verzweigungsstellen nicht absichtlich mit Capacität belastet, sodass $\gamma_0 = 0$ gesetzt werden darf, so ergiebt Gleichung (1) das folgende: Soll J_1 sowohl wie J_2 quasistationär sein, so muss $(i_1)_A = -(i_2)_B$ sein, d. h. es tritt gleichzeitig ein Strom i_1 in A in den Flaschenkreis ein, ein ebenso starker in B aus demselben aus und die Strömung von i erfolgt im Sinn der Pfeile. Dieser Bedingung wird offenbar genügt, wenn die Anordnung in jeder Beziehung symmetrisch ist. Haben die Ströme i_1 und i_2 auch Periode und Phase der Ströme J, so ändert sich durch die Ansatzdrähte an dem Zustand des Flaschenkreises nichts weiter, als wenn die offenen Strombahnen ausserhalb geschlossen und von einer quasistationären Zweigströmung durchflossen wären.

Ist der gleichzeitigen Gleichheit beider Ströme i_1 und i_2 nicht mehr genügt, so folgt, dass auch

$$J_{2,A} - J_{2,B} \gtrless J_{1,A} - J_{1,B}$$

sein muss, d. h. die Strömung im geschlossenen Kreise ist nicht mehr quasistationär, es superponirt sich derselben vielmehr eine zweite, complicirtere.

Ist die Strömung im Flaschenkreis nicht quasistationär, so kann die Bedingung $(i_1)_A = -(i_2)_B$ trotzdem erfüllt sein; in der einfachsten, aber keineswegs einzigen Weise, wenn über einen oder beide Zweige sich eine quasistationäre Strömung überlagert, welche zusammen gleich $(i_1)_A$ ist.

Für diese einfachsten Fälle verschwindet *notwendig* mit i_1 auch i_2, woraus erhellt, dass wenn man auf *einem* Ansatze Strom haben will, noch gleichzeitig ein zweiter erforderlich ist.

Schaltet man in einen von zwei symmetrischen Ansatzdrähten einen feuchten Bindfaden ein, so fällt in *beiden* die Stromstärke praktisch auf den Wert Null ab, ein deutlicher Beweis der starken Abhängigkeit beider Strombahnen voneinander.

3. Aus diesen Angaben folgt schon, dass man, um den Zustand des Systems, speciell der Ansatzdrähte kennen zu lernen, jedenfalls am sichersten mit den Strömungsgleichungen rechnen sollte. Beschränkt man sich zur Vereinfachung der Aufgabe auf die Spannungen V, so würde für einen Ansatz-

draht von der Länge l in der Kirchhoff'schen Behandlungsweise gelten

(1) $$a^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + \varepsilon \frac{\partial V}{\partial t}, \quad 0 < x < l$$

mit den Grenzbedingungen

(2) $$\text{für } x = 0 \quad \frac{\partial V}{\partial x} = 0,$$

(3) $$\text{für } x = l \quad V = A . \cos \nu t, \quad \nu = 2 \pi n.$$

Dabei ist also der Flaschenkreis als nicht gedämpft angenommen. Eine Lösung ist dann

(4) $$\begin{cases} V = M[\cos \nu (t - \tau) \cos \varkappa x (e^{\beta x} + e^{-\beta x}) \\ \quad - \sin \nu (t - \tau) \sin \varkappa x (e^{\beta x} - e^{-\beta x})], \end{cases}$$

wo

(5) $$\begin{cases} a^2 (\varkappa^2 - \beta^2) = \nu^2, \\ 2 a \varkappa \beta = \varepsilon \nu, \end{cases}$$

also nahezu

(6) $$\begin{cases} \varkappa = \dfrac{2 \pi}{\lambda}, \\ \beta = \dfrac{\varepsilon}{2 a}, \end{cases}$$

wenn λ die Wellenlänge für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit a bedeutet.

Durch Specialisirung der Zeiten folgt aus (4)

$$M \cos \varkappa l (e^{\beta l} + e^{-\beta l}) = A \cos \nu \tau,$$
$$M \sin \varkappa l (e^{\beta l} - e^{-\beta l}) = A \sin \nu \tau,$$

und daher

$$A = M \sqrt{e^{2 \beta l} + e^{-2 \beta l} + 2 \cos 2 \varkappa l},$$
$$\operatorname{tg} \nu \tau = \operatorname{tg} \varkappa l \cdot \frac{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}{e^{\beta l} + e^{-\beta l}} = \operatorname{tg} \varkappa l . \operatorname{tg} h (\beta l).$$

Es lässt sich demnach V in der einfacheren Form schreiben:

(7) $$V = X \cos \nu (t - \tau + \xi),$$

wo

$$X = M \sqrt{e^{2 \beta x} + e^{-2 \beta x} + 2 \cos 2 \varkappa x},$$
$$\operatorname{tg} \nu \xi = \operatorname{tg} \varkappa x \cdot \frac{e^{\beta x} - e^{-\beta x}}{e^{\beta x} + e^{-\beta x}} = \operatorname{tg} \varkappa x . \operatorname{tg} h (\beta x).$$

Gleichung (7) zeigt, dass man wieder eine *erzwungene Schwingung von der Periode des Flaschenkreises erhält*, welche aber eine Phasenverschiebung zeigt, die gleichzeitig Ortsfunction ist. Für $l = \lambda/4$ wird $\tau = T/4$, also einer Phasenverschiebung $\pi/2$ entsprechend.[1])

Um die allgemeinste Lösung zu erhalten, hätte man noch eine Function u hinzuzufügen, welche für sich den Bedingungen (1) bis (3) genügt. Sie liefert unendlich viele particulare Lösungen, welche denen der Anfangsbedingungen entsprechend zu wählen sind. In diesen würden die Eigenschwingungen des Drahtes enthalten sein. Da aber[2]) die erzwungenen Schwingungen mit der Dämpfungsconstante des Erregers, die Eigenschwingungen mit der Dämpfungsconstante auftreten, welche dem frei schwingenden System zukommt, so muss im vorliegenden Falle der stationäre Zustand durch Gleichung (7) dargestellt sein.

Im Wesentlichen wird es sich auch bei gedämpften Erregerschwingungen so verhalten, wenn nur die Dämpfung des Drahtes gross ist gegenüber der Dämpfung des Schwingungskreises, was im vorliegenden Fall zutrifft.

Will man nämlich der Dämpfung des Primärkreises noch in der Weise Rechnung tragen, dass man für $x = l$ setzt

$$V = A\,e^{-\alpha t}\cos\nu t,$$

so ändert das an dem Resultate nur, dass

$$\operatorname{tg}\nu\tau\,.\,e^{-\frac{\alpha}{\nu}\cdot\frac{\pi}{2}} = \operatorname{tg}\varkappa l\,.\,\frac{e^{\beta l} - e^{-\beta l}}{e^{\beta l} + e^{-\beta l}},$$

$$A^2 e^{-2\alpha\tau}\left\{\cos^2\nu\tau + e^{-2\frac{\alpha}{\nu}\frac{\pi}{2}}\sin^2\nu\tau\right\} = M^2\{e^{2\beta l} + e^{-2\beta l} + 2\cos 2\varkappa l\}$$

wird.

Wenn α/ν eine kleine Zahl ist, so wird daher nahezu

$$A\,.\,e^{-\alpha\tau} = M\sqrt{e^{2\beta l} + e^{-2\beta l} + 2\cos 2\varkappa l}.$$

Wie weit diese Gleichungen die Vorgänge quantitativ darstellen und ob sich aus dem beobachteten Gange der Function V die Dämpfungsconstante β genau genug ermitteln

---

1) Eine Discussion dieser Gleichung vgl. G. Seibt, Elektrotechn. Zeitschr. 22. p. 580. 1901.

2) Vgl. V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 74. 1891.

lässt, um einen Schluss auf die Energiestrahlung zu gestatten, soll durch anderweitige Versuche festgestellt werden. Ich will hier nur bemerken, dass sich, wie ich früher schon vermutungsweise aussprach[1]), die Lecher'schen Versuche (ohne Brücken) thatsächlich in vorzüglicher Weise darstellen lassen.

4. Es sollen zunächst einige Angaben für den einfachsten Fall gemacht werden. Der Schwingungskreis enthielt zwei Flaschen von im Mittel 1800 cm Capacität und einen Schliessungsbogen von 40 cm Durchmesser aus 8 mm dickem Messingdraht (Selbstinduction gleich 1000 cm). Die hieraus berechnete ganze Schwingungszahl ist $5 . 10^6$; einer Wellenlänge von rund 60 m entsprechend. Die angesetzten Drähte $A A'$ und $B B'$ ergaben thatsächlich bei einer Länge von etwa 15 m Resonanz, einer Viertelwellenlänge entsprechend.

Diese Uebereinstimmung ist überraschend, weil nicht alle Teile des Schliessungsbogens in Rechnung gesetzt werden können.[2]) Der innere Schliessungsbogen des Flaschenkreises hat selbstverständlich auch Selbstinduction, und auch längs der Flaschenbelegungen findet noch Strömung statt, sie müssen also auch noch zum Selbstinductionscoefficienten beitragen. Man erkennt dies, wenn man einen an isolirender Handhabe gehaltenen Draht mit seinem einen Ende an den unteren Teil des Flaschenbelages anlegt und das andere Drahtende dem oberen Teile der Belegung nähert. Es springen dann Fünkchen zu ihm über, obschon die aufgeklebte Stanniolbelegung nochmals mit einem etwa 1 mm dicken Zinkblech innen und aussen bekleidet war.

Die folgende Tabelle soll erläutern, wie die Erregung der offenen Strombahnen von der Lage der Punkte A und B auf dem Schwingungskreise abhängt (Fig. 2). Die Drähte $A A'$ und $B B'$ waren zunächst vom Schliessungsbogen, welcher in einer Horizontalebene lag, vertical etwa 1 m hochgeführt, um Inductionswirkungen auf dieselben möglichst zu vermeiden. Etwa 3 m vom Punkte A entfernt war ein Riess'sches Thermometer eingesetzt. Die Enden der Drähte führten zu einer Funkenstrecke. Während seiner Ablesung spielt die Funkenstrecke am Ende (zwischen A' und B') nicht.

1) F. Braun, Phys. Zeitschr. 3. p. 146. 1901.

2) Vgl. übrigens § 9.

Abgezweigt vom	Thermometer-angabe	Funkenlänge $A'B'$ am Ende
Punkt 0 und 8	81,5	30 mm
„ 1 „ 7	80,5	28
„ 2 „ 6	80,0	22,5
„ 3 „ 5	50,0	12,5
„ 4a „ 4b	0	1

Fig. 2.

Die Bedeutung der Thermometerangaben ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Angenommen, es habe den Widerstand w und sei in einem von 0 bis zum Werte i_0 ansteigenden, gedämpften Sinusstrom eingeschaltet, so misst es

$$i_0^2\, w \int_0^\infty \sin^2 2\pi n t \,.\, e^{-2\alpha t}\, dt = i_0^2\, w \cdot \frac{1}{4\alpha\left\{1 + \left(\frac{\alpha}{2\pi n}\right)^2\right\}}$$

und giebt eine damit proportionale Anzeige.

Dabei ist

$$w = w_0\, \pi\, a \sqrt{\frac{n\mu}{\sigma}}\,,$$

wo w_0 den Widerstand für constanten Strom, a den Radius des Drahtes, μ die magnetische Permeabilität, σ den specifischen Widerstand in elektromagnetischem Maasse bedeutet.

Bezüglich der Handhabung der äusserst bequemen Thermometer[1]) sei darauf hingewiesen, dass dieselben nur an Stellen mit nicht zu hohen Spannungen gebraucht werden dürfen. Es treten sonst thermische (vielleicht auch chemische) Volumenänderungen ein infolge der Potentialdifferenz zwischen Draht und Hülle. Ihr Vorhandensein erkennt man leicht daran, dass der Stand der Flüssigkeit sich bei Annähern der Hand an die Gefässwand ändert.

1) Ihre Form betr. vgl. F. Braun, Drahtlose Telegraphie, p. 64. Veit & Comp. Leipzig 1901.

Der streng symmetrischen Anordnung ähnlich verhält sich diejenige, wo rechts z. B. $\lambda/4$, links $3\lambda/4$ angehängt werden. Der Nullpunkt der Spannung im Schliessungsbogen rückt dann nach dem kürzeren Ansatzdrahte hin. Die Endspannungen bilden sich auf den beiden Ansätzen merklich sehr stark aus. Strommessungen habe ich nicht angestellt; sollte in beiden Ansätzen in der Nähe des Flaschenkreises der Strom der gleiche sein, wie man nach dem Verlauf der Spannungen erwarten darf, so genügt diese Anordnung offenbar der Bedingung, dass dem dreimal stärkere Energiezufuhr verlangenden längeren Drahte diese thatsächlich zugeführt wird.

5. Die folgenden Zahlen geben ein Bild davon, wie sich die Stärke der Drahtschwingungen mit der Schwingungszahl des Erregerkreises ändert. In Fig. 3 sind $\beta_1\,\beta_2$ und $\alpha_1\,\alpha_2$

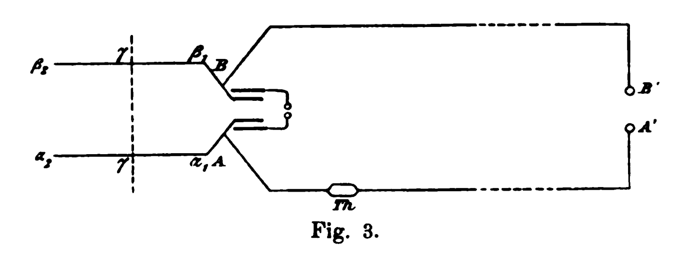


Fig. 3.

zwei 3 mm dicke Kupferdrähte, 43 cm voneinander entfernt; $\gamma_1\,\gamma_2$ ist ein ebenso dicker verschiebbarer Kupferdraht. Ist $\gamma\beta_1 = 18$ cm, so ist offenbar Resonanz vorhanden.

Bügel $\gamma\gamma$ auf	Thermometerangabe	Endschlagweite
4 × 18 cm	64	21,5
3 × 18	65	22,5
2 × 18	68	26
1 × 18	82	28
½ × 18	79	ca. 28

6. Wie sich die Stromrichtungen in den Ansatzdrähten zu einander verhalten, lässt sich ermitteln, indem man in jeden (Fig. 4) einige Windungen gut isolirten Kautschukdraht legt und diese auf je eine andere kleine Spule induciren lässt. Die Enden der beiden Secundärspulen sind einerseits mit-

einander verbunden, führen andererseits zu einer Funkenstrecke F_1. Auf diese Weise wurden die angegebenen Stromrichtungen direct experimentell festgestellt. Vollständige Funkenlosigkeit bei gegeneinander geschalteten Spulen wird

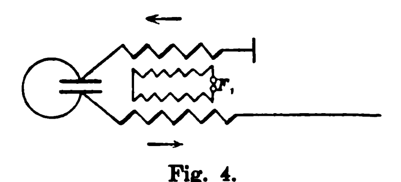


Fig. 4.

man selten erreichen; es tritt auch durch die Koppelung eine kleine Störung der ursprünglichen Verhältnisse ein; die Differenzen je nach der Schaltung sind aber so stark ausgesprochen, dass ein Zweifel über die relativen Stromrichtungen nicht bestehen bleibt.

7. Ueber die Verzweigung zwischen quasi- und nicht quasistationärer Strömung. Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, dass quasistationäre Strömung nicht mehr möglich ist, sobald die Längen der Drähte vergleichbar werden mit der Wellenlänge. In offenen Schwingungsbahnen, wie sie durch Hertz'sche Platten und einen verbindenden Draht hergestellt sind, wird in dem Maasse, wie die Capacität der Platten abnimmt, der Strom mehr und mehr vom quasistationären Zustande abweichen und mit Verschwinden der Endcapacitäten Schwingungszahl und Stromverteilung lediglich durch die Länge ($= \lambda/2$) bestimmt sein. Sei N die zugehörige Schwingungszahl, so ist klar, dass umgekehrt ein solcher Draht, wenn nun Capacität in ihn eingeführt würde, nicht mehr als quasistationäre Schwingung die mit der Zahl N haben kann.

Ströme, welche überall quasistationär sind, verteilen sich bei hinreichend hoher Wechselzahl (und kleinen Widerständen) nach dem umgekehrten Verhältnis der Selbstinductionen, wenn gegenseitige Induction ausgeschlossen ist. Wird die Länge eines Zweiges vergleichbar mit der Wellenlänge, so verliert der Begriff der Selbstinduction in der üblichen Definition für den Stromzweig als Ganzes überhaupt seine Berechtigung. Es treten dann oft Erscheinungen ein, welche für den Augenblick überraschend erscheinen.

Es sei hier ein Beispiel angeführt. Wird der Bogen $A\,A'\,B'\,B$ (etwa von Fig. 3), welcher jederseits $\lambda/4$ enthält, bei $A'\,B'$ metallisch geschlossen, so *fällt* die durch das Thermometer *Th* angezeigte Stromstärke; es zieht sich der Strom scheinbar in den Hauptkreis zurück, während man nach Maassgabe der Selbstinduction eine Zunahme im Nebenschluss erwarten sollte. In Wirklichkeit liegt die Sache folgendermaassen: Während im offenen Bogen bei A' und B' Spannungsbäuche sich befanden, entsteht jetzt dort ein Knoten und es bildet sich eine halbe Welle, deren Bäuche an den Flaschenbelegungen sich befinden. Das Maximum der Stromstärke fällt jetzt nach $A'\,B'$.

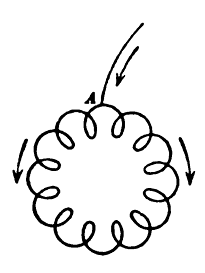


Fig. 5.

Allerdings sollte nun auch eine langsamere, durch Capacität des Condensators und ganze Selbstinduction des Bogens $A\,A'\,B'\,B$ bestimmte quasistationäre Schwingung einsetzen.

In ähnlicher Weise müssen auch in sich geschlossene Drahtspulen (Fig. 5), welche an eine Strombahn angelegt werden, als eine Stromgabelung bei A aufgefasst werden.

8. Ersatz von Drahtlängen durch Capacitäten. Man kann versuchen, die Strömungsbedingungen auch in anderer Weise zu erfüllen; es bleibe der Einfachheit halber auf der einen Seite $A\,A'$ eine offene Strombahn von $\lambda/4$. Gelingt es, auf der anderen Seite im Punkte B jederzeit den früheren Wert $i_3 = i_1$ herzustellen, so bleibt auf dem Flaschenkreise alles ungeändert. *Eine* Möglichkeit ist die folgende: Man schneide die ausgebildet gedachte Welle an einer Stelle x_1, die gerechnet sei vom Strombauch an, durch eine Capacität γ_1 ab, welche der Bedingung genügt, die Welle dort nicht zu ändern; bezeichnet j_1 und V_1 bez. Strom und Spannung an der Stelle x_1 in der Welle, so hat man zu erfüllen:

$$(1) \qquad j_1 = i_0 \cos 2\pi \frac{x_1}{\lambda} \sin 2\pi n t = \gamma_1 \frac{\partial V_1}{\partial t},$$

$$(2) \qquad V_1 = V_0 \sin 2\pi \frac{x_1}{\lambda} \cos 2\pi n t.$$

Aus der Beziehung

$$(3) \qquad -\frac{\partial j}{\partial x} = c\,\frac{\partial V}{\partial t},$$

wo c die Capacität der Längeneinheit bezeichnet, folgt

$$V_0 = -\frac{i_0}{c \, . \, n \, \lambda},$$

und somit ergiebt sich aus (1) und (2) zur Bestimmung von γ_1 die Beziehung

$$(4) \qquad \operatorname{tg} 2\pi \cdot \frac{x_1}{\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{c}{\gamma_1}.$$

Eine derart eingefügte Platte verhält sich dann, optisch gesprochen, als ob sie eine Phasendifferenz bei der Reflexion hervorrufe.

Die Capacität lässt sich auch anderen Bedingungen entsprechend ermitteln; die Gleichungen ergeben einen bestimmten Wert für γ_1 auch dann, wenn man z. B. verlangt, dass der Strom seinen Wert an der Stelle x_1 beibehält, die Spannung aber den Maximalwert annimmt, den sie am offenen Ende von $\lambda/4$ besitzt. Der Strom muss dann aber nach einem anderen Gesetze sich auf der Bahn verteilen, als in der frei ausgebildeten Welle. — Der Versuch zeigt, dass man auf einer eine Welle abschneidenden Platte thatsächlich nahezu den Maximalwert der Spannung erreichen kann. Die Annahme der Rechnung, dass die Platte nur als Capacität wirke, wird jedenfalls nur annähernd zulässig sein.

Die Thatsache selber ist aber insofern wichtig, als sie gestattet, am Ende einer kürzeren (als $\lambda/4$) offenen Strombahn grosse Spannungsdifferenzen zu erzeugen und gleichzeitig an derselben Stelle, sobald sich die offenen Bahnen daselbst schliessen (wie es der Fall ist bei einem dort eingeschalteten Cohärer), eine relativ grosse Stromstärke zu erzielen.

9. *Erdleitungen.* Aehnlich wie die Platten wird eine „Erdung“ wirken. Ich habe schon wiederholt darauf hingewiesen und auch jetzt wieder bestätigt gefunden, dass dies im allgemeinen eine schlecht definirte Anordnung ist. Je nach Grösse der Erdplatten, besserer oder schlechterer Leitfähigkeit des Erdreiches, wird sie ganz verschieden wirken. Wie der „Erdungspunkt“ definirt werden soll, finde ich auch nirgends angegeben. Bei dieser Unbestimmtheit der Verhält-

nisse ist es zwecklos, Versuchsergebnisse anzuführen, welche von diesen speciellen Bedingungen abhängig sind. Ich erwähne daher nur allgemeines:

1. Ob eine Erdung im stande ist, im Senderdraht eine grössere Stromstärke zu erzeugen, als ein Symmetriedraht (mit oder ohne von Erde isolirter Platte), also dafür einen Zweck hat, lasse ich dahingestellt; mir ist es nicht gelungen, während ich sehr oft und in stark ausgesprochener Weise das Gegenteil beobachtet habe.

2. Hr. Slaby[1]) hat einen Schwingungskreis für drahtlose Telegraphie angegeben, welcher durch *doppelte* Erdung offen-

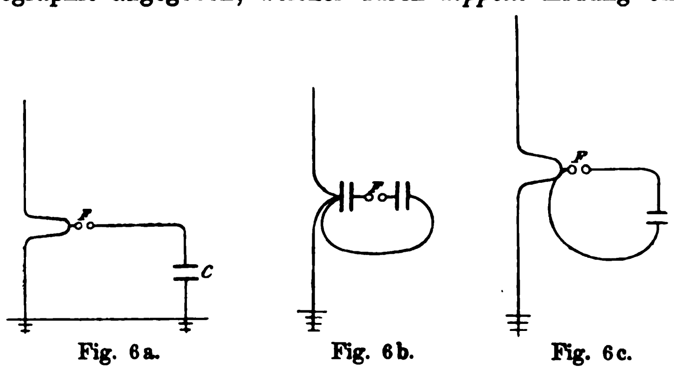


Fig. 6a. Fig. 6b. Fig. 6c.

bar eine besondere Wirkung bekommen soll. Er sagt (vgl. Fig. 6 a) vom Sender: „Eine Schlinge dieses Drahtes wird bei *F* durch ein Inductorium mit Funkenstrom gespeist. Um dies zu ermöglichen, ist der andere Pol der Funkenstrecke durch einen abgestimmten Condensator (soll wohl heissen abgestimmten Condensatorkreis) an Erde gelegt. Aehnlich wie das angeschlagene Eisenband des früheren Versuches wird der Draht *hier durch elektrische Funken angestossen* und gerät in Schwingungen, deren Wellenlänge der vierfachen Drahtlänge entspricht.“

a) Die Annahme, dass bei dieser Anordnung auf dem Draht nur dessen Eigenschwingung vorhanden sei[2]), trifft nicht zu. Vielmehr beobachtet man immer in demselben — selbst-

1) A. Slaby, Funkentelegraphie 2. Aufl. p. 114. 1891.

2) Vgl. auch die Bemerkung von A. Slaby in Elektrotechn. Zeitschr. 23. p. 165. 1902, wonach *jede* elektrische Erschütterung einen Leiter in die Eigenschwingungen versetzen soll.

redend neben der Eigenschwingung — *in stark ausgesprochener Weise die Schwingung des Condensatorkreises.* Hr. Dr. Zenneck hat dies constatirt, indem er ein Stück des Ansatzdrahtes zu einem Kreise bog, den er unter den nötigen Vorsichtsmaassregeln inductiv auf einen variirbaren Resonanzflaschenkreis wirken liess und aus der Resonanz auf die Schwingungszahl schloss. Er constatirte dabei das beachtenswerte Resultat, dass durch die Ansatzdrähte die Schwingungszahl des Flaschenkreises geändert und zwar vertieft wurde, besonders stark, sobald zwischen Flaschenkreis und Ansatzdrähten Resonanz vorhanden ist. *Stets* aber war die dann im *Flaschenkreis* beobachtete Schwingung auch auf den Drähten kräftig ausgebildet, obwohl deren Länge zwischen 5 und 25 m variirt wurde, während bei 15 m Resonanz vorhanden war.

b) Wäre die citirte Auffassung über die Erregung des Senders durch die Funkenstösse richtig, so müsste der Sender auch noch ebenso schwingen, wenn man die Slaby'sche Anordnung Fig. 6a in Fig. 6b oder Fig. 6c verwandelte. Im Gegensatz zu dieser Forderung hören aber die Schwingungen auf dem Drahte praktisch auf. Es fällt beispielsweise die Funkenlänge am Ende des Drahtes von 10 mm auf 1 mm, die Wärmewirkung von 90 und darüber auf 5. Soll die Slaby'sche Anordnung wirksam sein, so muss also zwischen dem Punkte, an welchem der Sender anliegt und dem Punkt, welcher zur Erde führt, ein Teil des Condensatorkreises liegen. *Diesem Stück* (vgl. Fig. 7) *kommt eine andere Rolle zu, als einem Stück Senderdraht.* Je grösser es ist, desto besser ist die Wirkung, sie wird also am besten, wenn die Anordnung identisch wird mit der oben geschilderten. Die *doppelte* Erdung verleiht der Slaby'schen Schaltung ein anderes Aussehen. Dass dieses aber nicht wesentlich ist oder besonders gute Wirksamkeit herbeiführt, darf wohl daraus geschlossen werden, dass in praxi dieselbe neuerdings auch gar nicht mehr verwendet wird, sondern durch eine *einfache* Erdung ersetzt ist.

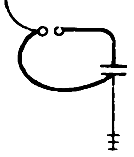


Fig. 7.

Strassburg i./Els., Physik. Institut.

(Eingegangen 20. März 1902.)

11. *Ueber die Absorption elektrischer Schwingungen in Flüssigkeiten; von Karl Wildermuth.*

(Aus der Tübinger Dissertation.)

1. Einleitung.

Ueber die Absorption elektrischer Wellen in Flüssigkeiten liegen bis jetzt nach zwei Richtungen Untersuchungen vor:

Die „normale Absorption" in Elektrolyten, für deren Grösse sich bekanntlich nach der Maxwell'schen Theorie ein theoretischer Wert angeben lässt, wurde experimentell verfolgt von P. Zeeman[1]) und A. Eichenwald.[2])

Zeemann findet, dass für Wellen von 11 m und 6,6 m Länge die Absorption unabhängig ist von der Natur des gelösten Salzes, dagegen weichen die von ihm beobachteten Absorptionscoefficienten mitunter um mehr als 30 Proc. von den theoretisch berechneten ab.

Eichenwald benützt die Zeeman'sche Methode. Bei Wellen von 5,5 m Länge kann er eine völlige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment constatiren, bei Wellen von 1 m Länge scheinen, wohl infolge der schwierigeren Beobachtung, kleine Differenzen aufgetreten zu sein.

Die „anomale elektrische Absorption" bei Isolatoren wurde entdeckt von P. Drude[3]), welcher auch ihren Zusammenhang mit der anomalen Dispersion des elektrischen Brechungsexponenten zuerst erkannte. Directe Messungen wurden jedoch noch nicht angestellt. Drude[4]) giebt zwar Zahlenwerte für die Absorptionscoefficienten einer grossen Reihe von Substanzen an, aber er gelangt zu denselben nur auf indirectem Wege: Er schliesst aus der gleichen Intensität des Aufleuchtens einer Vacuumröhre, wenn erst die zu untersuchende Substanz und dann

1) P. Zeeman, Beibl. 20. p. 562. 1896; 21. p. 51. 1897.

2) A. Eichenwald, Wied. Ann. 62. p. 571. 1897; Strassburger Dissert. 1897.

3) P. Drude, Wied. Ann. 58. p. 1. 1896.

4) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chemie 23. p. 267. 1897.

ein Elektrolyt eingefüllt wird, auf Gleichheit der Absorptionscoefficienten und setzt voraus, dass der Absorptionscoefficient des Elektrolyten eben der theoretisch berechnete sei.

Es erschien daher wünschenswert, die Eichenwald'schen Versuche auch auf kürzere Wellen auszudehnen, sowie überhaupt eine Methode auszuarbeiten, welche die directe Messung der Absorptionscoefficienten von schlecht- und besserleitenden Flüssigkeiten gestattet.

2. Theorie der Messmethode.

Weil es sich um quantitative Messungen handelte, so konnte als Beobachtungsinstrument bloss ein Elektrometer oder ein Galvanometer in Verbindung mit einem Bolometer oder Thermoelement in Betracht kommen, also ein Instrument, dessen Ausschlag eine Summenwirkung der Quadrate sämtlicher auftretenden Potentiale bez. Stromintensitäten ist.[1]

Man dachte nun zuerst an eine Versuchsanordnung ähnlich der Zeeman'schen, bei der man also die Energie der Schwingungen mittels Bolometerflaschen aufgenommen hätte; aber alle diesbezüglichen Versuche scheiterten daran, dass immer an der Stelle, wo die Zuleitungsdrähte zum Messinstrument die Flüssigkeitsoberfläche durchsetzten, Interferenzen auftraten, welche sich nicht wie es Eichenwald[2]) gethan hat, dadurch vermeiden liessen, dass man die Drähte in Metallröhren einschloss, weil in diesem Fall bei der Kürze der benutzten Wellen neue Störungen in das System hereinkamen. Man verzichtete daher ganz auf solche Zuleitungsdrähte und setzte das Instrument direct an die die Flüssigkeit durchsetzenden Lecher'schen Paralleldrähte an[3]), und zwar unmittelbar an das hintere Flüssigkeitsende oder, was für die Berechnung gleichgültig[4]), für den Versuch aber praktischer war, unter Einschalten eines Drahtsystems, das länger ist als ein halber Wellenzug. So kam man schliesslich auf folgenden einfachen Fall, der in vollkommener Analogie steht zu der Erscheinung der „Farben dünner Blättchen“:

---

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 55. p. 121. 1895.
2) A. Eichenwald, l. c.
3) E. Cohn und P. Zeemann, Wied. Ann. 57. p. 15. 1896.
4) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 513. 1891.

Zwei Paralleldrähte durchsetzen einen verticalen Glascylinder, welcher mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt werden kann. Am Anfang des Cylinders, bei $z = 0$, sei eine Brücke B_1 über die Drähte gelegt, ebenso am jeweiligen Flüssigkeitsende, bei $z = p\lambda$, eine zweite Brücke B_2. Ueber B_1 kommt ein zeitlich und räumlich gedämpfter Wellenzug (Wellenlänge λ) in das System herein und geht über B_2 teils unmittelbar, teils erst nach mehrmaliger Reflexion zwischen B_1 und B_2 zum Messinstrument.

Die Aufgabe ist nun, die Grösse des Galvanometerausschlages als eine Function der Constanten des Wellenzuges und des durch B_1 und B_2 abgegrenzten Systems darzustellen; dies hat, nachdem Bjerknes[1]), Drude[2]) und andere die Rechnung für ähnliche Fälle schon durchgeführt haben, keine Schwierigkeiten.

Bedeutet $2\pi\gamma$ die zeitliche, $2\pi k$ die räumliche Dämpfung, so können wir, wenn zur Abkürzung gesetzt wird

$$\alpha = 2\pi(-\gamma + \sqrt{-1}),$$
$$\beta = 2\pi(-\gamma + k + \sqrt{-1}),$$

den einfallenden Wellenzug in der Form annehmen[2])

$$V = e^{\alpha \frac{t}{T} - \beta \frac{z}{\lambda}}.$$

Versteht man ferner unter d den Durchgangsfactor, unter r den Reflexionsfactor an der Brücke B_1, unter ϱ den Reflexionsfactor an der Brücke B_2, so ist während des Zeitraumes

$$(2n-1)pT < t < (2n+1)pT$$

das Potential unmittelbar hinter B_2 dargestellt durch

$$V = \sum_{1}^{n}{}_i V_i, \quad \text{wobei} \quad V_i = d(r\varrho)^{i-1} . e^{\alpha \frac{t}{T} - (2i-1)\beta p}$$

ist. Hieraus erhält man für den Galvanometerausschlag a den Ausdruck

$$a = K \sum_{1}^{\infty}{}_n \int\limits_{(2n-1)pT}^{(2n+1)pT} \left[\sum_{1}^{n}{}_i V_i\right]^2 dt.$$

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44**. p. 513. 1891.
2) P. Drude, Wied. Ann. **60**. p. 1. 1897.

Die Ausrechnung ergiebt schliesslich, wenn man das Reelle vom Imaginären dadurch trennt, dass man p bloss Werte annehmen lässt, welche ganzzahlige Vielfache von $\lambda/4$ sind, die Formel:

$$(1)\quad a = K_1\, e^{-4\pi k p} \cdot \frac{1 + r\varrho \cos 4\pi p\, e^{-4\pi(\gamma + k)p}}{\left[1 - r\varrho \cos 4\pi p\, e^{-4\pi(\gamma+k)p}\right]\left[1 - r^2\varrho^2 e^{-8\pi k p}\right]}.$$

Aus dieser Formel erkennt man ohne weiteres, dass man eine wellenförmige Curve erhalten muss, wenn man die Schichtdicken (die p) etwa als Abscissen und die zugehörigen Ausschläge (a) als Ordinaten in Coordinatenpapier einträgt, dass aber mit grösser werdendem p die Unterschiede zwischen Maximum und Minimum immer geringer werden und schliesslich ganz verschwinden, sobald der Ausdruck $e^{-4\pi(\gamma+k)p}$ so klein geworden ist, dass er gegenüber 1 wegfällt. Diese Grenze konnte man bei der vorliegenden Untersuchung stets erreichen, sei es nun, dass auch bei kleinem k γp grosse Werte annahm (bei Flüssigkeiten mit nicht zu kleiner Dielektricitätsconstanten), oder schon bei kleinem p $(\gamma + k)p$ gross wurde (bei absorbirenden Flüssigkeiten).

Im ersten Fall reducirt sich die Formel (1) auf

$$(2)\quad a = K_1\, \frac{e^{-4\pi k p}}{1 - r^2\varrho^2 e^{-8\pi k p}},$$

im zweiten, wo auch $r^2\varrho^2 e^{-8\pi k p}$ vernachlässigt werden darf, auf

$$(3)\quad a = K_1 \,.\, e^{-4\pi k p}.$$

Wenn man also diese vereinfachten Formeln anwenden will, so hat man die Flüssigkeitssäule so hoch zu machen, dass bei weiterem Zuschütten nur noch eine continuirliche Abnahme der Ausschläge eintritt, und aus dieser Abnahme ist der Absorptionscoefficient zu berechnen. Für den Uebergang von Formel (1) in Formel (2) giebt die nachfolgende Fig. 3, für den Uebergang von (1) in (3) die Fig. 4 und für Formel (3) die Fig. 5 je ein Beispiel.

Bei Beobachtungen in Luft ist es, wenigstens bei nicht zu grossem p, gestattet, die räumliche Dämpfung zu vernach-

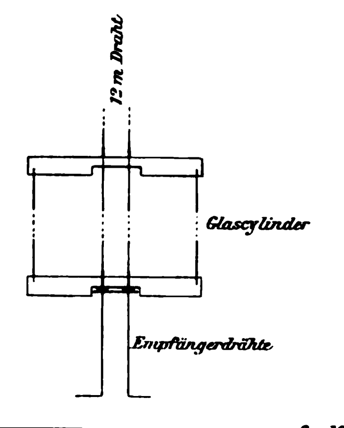
lässigen[1]), sodass man nach (1) mit $k = 0$ die zeitliche Dämpfung der benutzten Wellen finden kann.

3. Versuchsanordnung.

Es wurde mit Wellen von 63 cm und 22,2 cm Länge gearbeitet. Als Erreger benutzte man Kugeln von 8 bez. 2,8 cm Durchmesser, welche von oben in eine Petroleumschale eintauchten. Die Entladungen lieferte ein mittleres Inductorium von Kaiser u. Schmid, das mit vier Accumulatoren gespeist wurde. Die Funkenstrecke liess sich bei den grossen Kugeln leicht durch Klopfen an den Aufhängebrettchen reguliren, während bei den kleinen zur feineren Einstellung eine Hartgummischraube verwendet wurde. Ein Putzen der Kugeln war erst dann nötig, wenn nach wochenlangem Gebrauch allmählich der ganze Umfang der Kugeln für die Funkenstrecke benutzt worden war. In einem Abstand von 7 cm (bei den langen Wellen) bez. 2 cm (bei den kurzen) über den Kugeln war ein grosses Metallblech horizontal angebracht, aus welchem ein 29 cm langer und 6 mm breiter (bez. 11 cm lang und 5 mm breit) Spalt senkrecht zur Funkenstrecke ausgeschnitten war. Ueber der Mitte des Spaltes, mindestens 5 mm vom Spaltblech entfernt, standen die unten 5 mm nach aussen umgebogenen, 1 mm dicken, verticalen Empfängerdrähte so, dass ihre Verbindungsebene senkrecht zur Längsrichtung des Spaltes war. Sie hatten einen gegenseitigen Abstand von 8 mm, waren 14 bez. 5 cm vom Anfang (je inclusive Umbiegung) durch einen Metallbügel überbrückt und durchsetzten dann einen 45 cm hohen verticalen Glascylinder von 6,5 cm Durchmesser, welcher oben und unten Hartgummiböden hatte. An der Stelle, wo der Bügel auf den Drähten aufsass, waren zwei feine Schraubengewinde über dieselben gelötet, sodass man sie, da sie durch zwei gleichfalls übergelötete kleine Röhrchen am Hindurchtreten durch den oberen Halter verhindert wurden, auch innerhalb des Cylinders straff anspannen konnte. Diese Röhrchen gestatteten gleichzeitig ein bequemes Abnehmen des Troges von den nun folgenden 12 m langen Paralleldrähten,

1) P. Drude, Abhandl. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 23. p. 63. 1897.

welche in einem Klemenčič'schen Thermoelement endigten. Die beistehende Fig. 1 zeigt den ganzen Aufbau in schematischer Weise.



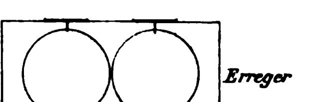


Fig. 1. 1/3 nat. Gr.

Das Thermoelement bestand aus einem Eisendraht und einem Constantandraht von je $^1/_{40}$ mm Durchmesser. Bei seiner Herstellung schraubte man zunächst vier je 1 cm lange und 1 mm dicke Drahtstücke auf einer Hartgummiplatte fest (vgl. untenstehende Fig. 2). Die Stücke 1 und 2 waren mit ihren äusseren Enden nach oben umgebogen, sodass dieselben einen Abstand hatten, welcher gleich dem der Paralleldrähte war, die äusseren Enden von 3 und 4 standen mit einem Galvanometer in Verbindung. An 1 und 3 war der Eisen-, an 2 und 4 der Constantandraht so angelötet, dass beide in der Mitte eine Schleife bildeten, welche des sicheren Contactes halber verlötet wurde. Das Ganze war durch eine aufgekittete Hartgummiplatte, durch welche die umgebogenen Enden 1 und 2 hindurchgingen, gegen Beschädigungen und Luftströmungen geschützt und ausserdem noch in einem mit Watte gefüllten Holzkasten verpackt.

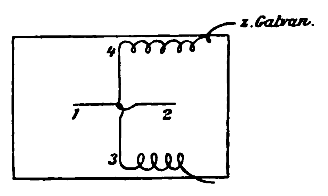


Fig. 2. 2/3 nat. Gr.

Das benutzte Galvanometer war ein Rubens'sches mit leichtem Magnetsystem, welches vor dem Gebrauch möglichst in sich astasirt und an einem sehr dünnen Quarzfaden auf-

1) J. Klemenčič, Wied. Ann. 42. p. 416. 1891; 50. p. 175. 1893.

gehängt worden war. Die Empfindlichkeit konnte durch Heben und Senken eines etwa 60 cm unter dem Galvanometer angebrachten Stabmagnets beliebig variirt werden.

Directe Wirkungen auf das Galvanometer konnten durch richtige Orientirung des Inductoriums und Umeinanderwickeln der Zuleitungsdrähte vermieden werden. Sobald man aber die Funkenstrecke zwischen den Kugeln in Gang brachte und das Thermoelement an die Paralleldrähte ansetzte, gab es Ausschläge bis zu 70 Scalenteile, auch wenn man diese Drähte an mehreren Stellen mit Stanniol umwickelte oder den Spalt ganz verschloss. Durch Einschaltung von Zuleitungsfunkenstrecken, welche aber ziemlich gross sein und in Luft liegen mussten, erreichte man einige Abschwächung, doch wurde dadurch auch die Gesamtwirkung vermindert und unregelmässiger. Schliesslich gelang es, diesen Ausschlag auch dadurch auf wenige Scalenteile zu reduciren, dass man den einen der Zuleitungsdrähte vom Inductorium nach den Kugeln in eine Glasröhre einschloss, um welche der andere Draht herumgeschlungen wurde; daher verzichtete man auf Zuleitungsfunkenstrecken und brachte diesen geringen Ausschlag jedesmal in Abzug.

Auf die Herstellung vollständig reiner Wellen wurde natürlich die grösste Sorgfalt verwendet. Nach vielen Bemühungen mit den verschiedensten Erregern gelangte man schliesslich bei den Kugeln auf folgende Weise ans Ziel:

Der Glascylinder wurde entfernt und die Secundärdrähte den Erregerkugeln direct gegenübergestellt. Verschob man nun einen ersten Bügel auf den Paralleldrähten, so konnte man zwar eine Welle von bestimmter Länge wahrnehmen, aber ausserdem noch Andeutungen von anderen Wellen. Jetzt wurde der erste Bügel $^1/_4$ Wellenlänge vom Drahtanfang festgelegt, sodass man also einen Maximalausschlag des Galvanometers erhielt, und ein zweiter Bügel verschoben. Dadurch verschwanden verschiedene Unregelmässigkeiten, und Ausschläge zeigten einen Gang, wie er nach Formel (1) zu erwarten war, doch war jetzt die Intensität überhaupt viel geringer. Suchte man diese durch Annäherung der Empfängerdrähte an die Erregerdrähte wieder zu steigern, so stellten sich infolge der Rückwirkung des Secundärleiters auf den Primärleiter sofort

zwei Wellen ein; dagegen erhielt man eine Steigerung der Intensität auf mehr als das Doppelte durch Zwischenschalten des Spaltbleches, wenn nur die Spaltlänge richtig abgeglichen war. Mittels des Spaltbleches erreichte man also ausser der Abblendung schädlicher Nebenwirkungen noch den Vorteil, dass man die „Koppelung“ beider Systeme weit genug machen konnte, ohne an Intensität etwas einzubüssen. Durch passende Wahl der Spaltlängen, der durch den ersten Bügel abgegrenzten Drahtstücke und der gegenseitigen Abstände kam man schliesslich auf Wellen, welche an Regelmässigkeit und Reinheit nichts mehr zu wünschen übrig liessen.

4. Bestimmung der zeitlichen Dämpfung.

Um darüber entscheiden zu können, ob die gewählten Drahtlängen den Voraussetzungen entsprachen oder nicht, musste man eine untere Grenze für die zeitliche Dämpfungsconstante $2\pi\gamma$ kennen. Hierzu nahm man zunächst eine ganze Curve auf, indem man den zweiten Bügel von cm zu cm verschob, dann wurden seine Maximal- bez. Minimalstellungen möglichst scharf bestimmt und die Beobachtungen auf diese Lagen allein beschränkt. Wir führen als Beispiel ein Ergebnis bei den kurzen Wellen an. Die erste Zeile enthält die Abstände des zweiten Bügels vom ersten in Wellenlängen, die zweite die zugehörigen Ausschläge:

$p = \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{4}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{5}{2}$
$a =$ 165	18	148	22	138	27	130	31	123

Aus den Maximalausschlägen wurde nach Formel (1) mittels der Methode der kleinsten Quadrate für $2\pi\gamma$ ein Wert $> 0,3$ gefunden. Den zur Berechnung notwendigen Näherungswert für γ hatte man sich durch Versuche mittels der Bjerknes'schen Anordnung[1]) verschafft, ebenso einen solchen für $(r\varrho)$. Für die grossen Kugeln erhielt man in derselben Weise einen Wert von derselben Grössenordnung; ohne weiteres folgt, dass das Drahtsystem sogar bei den grossen Wellen noch hätte verkürzt werden dürfen, da in demselben über 30 Wellen Platz haben.

---

1) V. Bjerknes, l. c.

5. Untersuchung von Flüssigkeiten.

a) Allgemeines.

Anfangs wurde im Gefäss stets ein Bügel auf das obere Flüssigkeitsende eingestellt und die Flüssigkeitshöhe auf einer aufgeklebten Scala abgelesen; weil sich hierbei jedoch eine entsprechende Genauigkeit nur schwer erreichen liess und man auch keine Garantie dafür hatte, dass der Bügel immer dieselbe Lage gegenüber der Flüssigkeit einnahm, so wurde derselbe in der Folge ganz weggelassen und die Höhe aus der Anzahl der eingefüllten Cubikcentimeter berechnet, nachdem man den Cylinder calibrirt hatte (100 ccm = 3,28 cm). Für die Bestimmung des Absorptionscoefficienten war diese Anordnung nicht bloss bequemer, sondern auch vorteilhafter, weil der durchgehende Wellenzug sehr viel intensiver wurde. Zur Ausbildung der zu der Bestimmung des Brechungsexponenten notwendigen Interferenzen genügte die Reflexion am freien Flüssigkeitsende vollkommen. Nur betreffs der aufgenommenen Curven ist zu bemerken, dass sich die Maxima mit den Minima vertauschten, weil jetzt r und ϱ in Formel (1) entgegengesetzte Vorzeichen hatten.

Die Berechnung der theoretischen Absorptionscoefficienten der Elektrolyten (vgl. Einleitung) und bei stärker absorbirenden, ihrer Brechungsexponenten, geschah nach den Formeln:[1])

$$k = \frac{2s}{1 + \sqrt{1 + 4s^2}},$$

$$n = \sqrt{E}\sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + 2s^2}}{2}}, \quad \text{wobei} \quad s = \frac{\sigma . c \lambda}{E},$$

wenn man unter E die Dielektricitätsconstante, welche bei den Elektrolyten zu 81 angenommen wurde, unter σ die Leitfähigkeit in absolutem elektromagnetischen Maasse, unter c den Factor $3 . 10^{10}$ und unter λ die angewandte Wellenlänge versteht.

Zur Illustration der Versuche im einzelnen geben wir die Resultate bei einer gar nicht absorbirenden, bei einer wenig absorbirenden und bei einer stark absorbirenden Substanz weiter unten ausführlicher.

1) P. Drude, Abhandl. d. k. sächs. Akad. etc. p. 110.

b) Ergebnisse.

I. Wellenlänge $\lambda = 63$ cm.

1. Destillirtes Wasser.

Leitfähigkeit nach Gebrauch $\sigma < 15 \,.\, 10^{-15}$,
also k berechnet: $k < 35 \,.\, 10^{-5}$. Temp. $16^1/_2$—18°.

Zuerst wurde die beistehende Curve (vgl. Fig. 3) aufgenommen, indem man je 10 ccm Flüssigkeit einfüllte. Die fünf ersten Maxima sind weggelassen, die Ordinaten um die Hälfte verkürzt. Aus dem Abstand der Maxima bez. Minima ergiebt sich

$$\frac{\lambda}{2} = 107 \text{ ccm} = 107 \,.\, 0{,}328 \text{ mm} = 70{,}2 \text{ mm},$$

also
$$E = n^2 = 80{,}5.$$

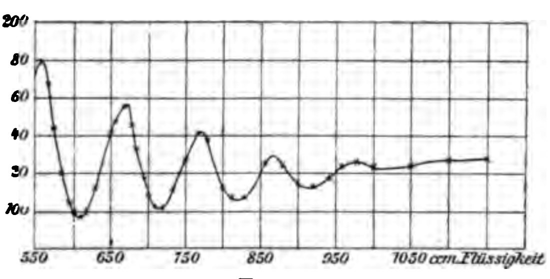


Fig. 3.

Zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten wurde der Teil der Curve von 1000 ccm an mehrfach vor- und rückwärts aufgenommen und constatirt, dass eine Abnahme der Ausschläge bei höherer Flüssigkeitssäule nicht eintrat.

Die Berechnung hätte nach Formel (2) zu geschehen, doch folgt aus dem horizontalen Verlauf des Curvenendes unmittelbar: Gegenüber Wellen von der Periode $T = 21 \,.\, 10^{-10}$ verhält sich destillirtes Wasser normal, d. h. es zeigt sich keine merkbare Absorption dieser Wellen.

2. Chlornatriumlösungen.

Ausgehend von den schwächsten Concentrationen gelangte man schliesslich zu Leitfähigkeiten, bei denen bei der benutzten Wellenlänge die Leitungsströme gleich den Verschiebungsströmen werden.[1]) Die Versuchsreihen bei Flüssigkeiten

1) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, p. 549. Stuttgart 1894.

mit geringerer Absorption stimmten etwas weniger gut mit der Theorie überein als diejenigen mit stärkerer Absorption; es rührt dies wohl daher, dass Unregelmässigkeiten im Gang des Inductoriums und in der Wirksamkeit der Funkenstrecke bei geringen Intensitätsunterschieden viel stärker ins Gewicht fallen.

Die Zahl der beobachtbaren Maxima nahm natürlich mit zunehmender Leitfähigkeit ab. Bei $\sigma = 931 \cdot 10^{-14}$ war das erste Maximum noch deutlich wahrnehmbar.

Die einzelnen Resultate sind in beistehender Tabelle enthalten.

$\sigma \cdot 10^{14}$	312	623	931	2045
k berechnet	0,073	0,143	0,208	0,40
k beobachtet	0,085	0,138	0,204	0,39

3. Kupfersulfatlösungen.

$\sigma \cdot 10^{14}$	352	460	684	1167
k berechnet	0,082	0,105	0,156	0,255
k beobachtet	0,083	0,097	0,153	0,240

Aus der teilweise sehr guten Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte von k folgt, dass sich die untersuchten Salzlösungen normal verhalten, d. h. dass ihr Absorptionscoefficient allein durch ihre Leitfähigkeit bestimmt ist.

4. Alkohole.

Wässerige Aethylalkohole. Ihr Procentgehalt wurde vor und nach Gebrauch durch Ermittelung ihres specifischen Gewichtes bestimmt. Die Aenderungen blieben stets unter 0,1 Proc. Bei nahezu absolutem Alkohol (99,3 Proc.) war bloss ein Maximum wahrnehmbar, und da sich aus diesem der Brechungsexponent nicht angeben lässt, so wurden sämtliche Absorptionscoefficienten auf 1 cm bezogen, anstatt auf die Wellenlänge in der Flüssigkeit. Die Substanzen wurden nicht auf ihre chemische Reinheit untersucht, doch ergaben ein von Merck bezogener und ein aus stark wasserhaltigem Alkohol nach Zer-

setzung mit Natrium durch Destillation gewonnener dieselben Resultate.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Procente bedeuten Gewichtsprocente. Die Zahlen in der Columne „auf 100 % ber.“ wurden dadurch erhalten, dass man annahm, die Absorption sei direct proportional dem Gehalt an absolutem Alkohol. Die angegebenen Dichten beziehen sich auf Wasser von 15°.

Dichte	Procentgehalt	$\frac{2\pi k}{\lambda}$	auf 100 % ber.	Abw. vom Durchschnitt
0,9075	55	0,053	0,096	5 %
0,8604	75,15	0,075	0,100	1 „
0,8319	86,5	0,087	0,101	0
0,8182	91,8	0,093	0,101	0
0,8134	93,5	0,098	0,105	4 „
0,7980	98,7	0,103	0,104	2 „
0,7962	99,4	0,103	0,104	2 „

Aus der guten Uebereinstimmung der Zahlen in der vierten Columne ergiebt sich das Resultat:

Die Absorption elektrischer Wellen von der Periode $21 . 10^{-10}$ durch wässerige Aethylalkohole ist bloss abhängig von dem Gehalt an absolutem Alkohol, und zwar ist sie dem (Gewichts-) Procentgehalt direct proportional.

Der Absorptionscoefficient pro cm hat den Wert 0,10. Drude[1]) findet für längere (73 cm) Wellen den Wert 0,086.

Methylalkohol. Es waren drei Maxima mit den dazwischen liegenden Minima beobachtbar. Man fand $\lambda/2 = 167{,}5$ ccm $= 54{,}9$ mm, also $n^2 = 32{,}7$ und für den Absorptionscoefficienten pro Wellenlänge: $2\pi k = 0{,}36$. Die Berechnung der Dielektricitätsconstanten hat nach der Formel[2]) $E = n^2(1 - k^2)$ zu geschehen; es ergiebt sich $E = 32{,}6$.

Drude findet $2\pi k = 0{,}50$ und $E = 32{,}5$.

Bei *Isobutyl-* und *Propylalkohol* konnten wegen der sehr starken Absorption keine Brechungsexponenten bestimmt werden.

1) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 267. 1897.

2) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, p. 527. Stuttgart 1894.

Für die Absorptionscoefficienten pro cm erhielt man die Werte 0,14 und 0,15 (Drude 0,11 und 0,14).

II. Wellenlänge λ = 22,2 cm.

1. Destillirtes Wasser.

Wir geben die zur Bestimmung des Brechungsexponenten aufgenommene Curve in Fig. 4 wieder als Beispiel für schwach absorbirende Flüssigkeiten. Aus dieser Curve folgt $\lambda/2 = 37,7$ ccm $= 12,4$ mm, also $n^2 = 80,1$. Der Brechungsexponent ist somit für diese dreimal kürzeren Wellen derselbe wie für die langen. Der Absorptionscoefficient wurde durch besondere Versuche

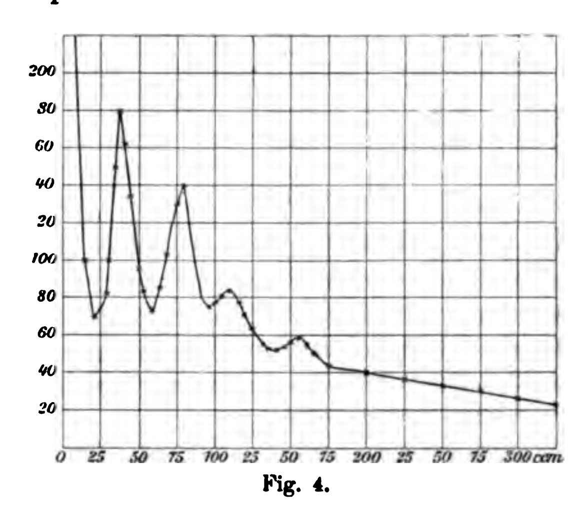


Fig. 4.

bestimmt, weil in der Curve der durch das Schlechterwerden der Funkenstrecke bedingte Abfall nicht eliminirt ist.

Die einzelnen Versuchsreihen zeigten grössere Abweichungen voneinander als bei den langen Wellen, da eben hier die Beobachtungen schwieriger sind. Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers war auch nach dem Gebrauch noch so klein, dass sie keine merkbare Absorption verursachen konnte, sie betrug weniger als $25 \cdot 10^{-15}$, was einem theoretischen Absorptionscoefficienten $k = 0,0002$ entsprechen würde, während die Versuche den Wert 0,04 ergaben. „Für Wellen von der Periode $T = 74 \cdot 10^{-11}$ zeigt also Wasser eine sehr deutliche anomale Absorption.“

2. Kochsalzlösungen.

Für geringe Leitfähigkeiten fand man, dass sich die durch die Leitfähigkeit bedingte Absorption zu der anomalen Absorption des Lösungsmittels addirt. Für stärkere Concentrationen ($\sigma > 2000 \, . \, 10^{-14}$) traf dies allerdings nicht mehr zu, sondern man erhielt stets kleinere Absorptionscoefficienten; da jedoch hier die Beobachtungen sehr unsicher werden — man hat nur geringe Flüssigkeitshöhen zur Verfügung —, so bleibe es dahingestellt, ob diese Abweichungen nicht durch Beobachtungsfehler bedingt sind. Die folgende Tabelle enthält einzelne Daten.

$\sigma \, . \, 10^{14}$	147	284	524	1210	2407
k ber.	0,01	0,02	0,04	0,10	0,19
k beob.	0,05	0,06	$0,07_5$	$0,14_5$	0,17
Diff.	0,04	0,04	$0,03_5$	$0,04_5$	$-0,02$

3. Alkohole.

Aethylalkohol. Eine einfache Regel für den Zusammenhang zwischen Procentgehalt und Absorption konnte hier nicht gefunden werden. Von Interferenzen erhielt man wegen der sehr starken Absorption nicht einmal Andeutungen (vgl. Fig. 5). Für 99 Proc. Alkohol wurde der Absorptionscoefficient pro cm

$$\frac{2 \pi k}{\lambda} = 0,42.$$

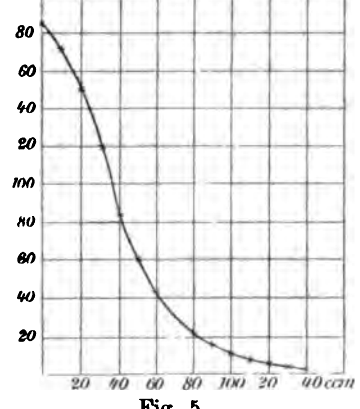


Fig. 5.

Unter ähnlichen Umständen erhielt man für Isobutyl- und Propylalkohol die Werte 0,12 und 0,27.

Des besseren Ueberblicks halber sind die Absorptionscoefficienten der untersuchten Alkohole nebst den Drude'schen Werten in der folgenden Tabelle zusammengestellt, sämtliche sind auf 1 cm bezogen.

	λ = 73 cm	λ = 63 cm	λ = 22,2 cm
Aethylalkohol	0,09	0,10	0,42
Methylalkohol	0,04	0,03	—
Propylalkohol	0,14	0,15	0,27
Isobutylalkohol	0,11	0,14	0,12

Die Tabelle zeigt ein sehr rasches Anwachsen des Absorptionscoefficienten bei Aethylalkohol, ein etwas weniger rasches bei Propylalkohol und eine geringe Aenderung bei Isobutylalkohol.

6. Zusammenfassung der Resultate.

1. Die beschriebene quantitative Methode erlaubt die Absorptionscoefficienten von relativ gut und von schlecht leitenden Flüssigkeiten zu bestimmen.

2. Wasser, Chlornatrium und Kupfersulfatlösungen verhalten sich gegenüber Wellen von der Periode $21 . 10^{-10}$ normal, d. h. ihr Absorptionscoefficient hängt allein von ihrer Leitungsfähigkeit ab, und kann aus derselben auf theoretischem Wege gefunden werden.

3. Für Wellen dieser Periode ist der Absorptionscoefficient wässerigen Aethylalkohols direct proportional dem (Gewichts-) Procentgehalt an absolutem Alkohol.

4. Wellen von der Periode $74 . 10^{-11}$ werden von destillirtem Wasser stärker absorbirt als seiner Leitfähigkeit entspricht.

5. Bei Kochsalzlösungen von geringer Concentration scheint sich die anomale Absorption des Lösungsmittels einfach zu der durch die Leitfähigkeit bedingten Absorption zu addiren.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Waitz für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die zahlreichen Ratschläge und Unterstützungen bei ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Tübingen, Physik. Inst., im Februar 1902.

(Eingegangen 5. März 1902.)

12. *Ueber Selbstelektrisirung des menschlichen Körpers;* *von Adolf Heydweiller.*

Die nachstehenden Versuche sind auf Anregung und unter Mitwirkung des Breslauer Nervenarztes Dr. Adler ausgeführt worden, der sich für die medicinische Seite der Frage interessirte. Für den Physiker haben sie wenigstens *das* Interesse, dass sie auf eine nicht unwichtige und bisher wohl kaum beachtete Fehlerquelle bei elektrometrischen Arbeiten aufmerksam machen.

Dass die, Bewegungen des Körpers veranlassenden Muskeldeformationen die Quelle elektrischer Ströme sind, ist lange bekannt, und namentlich E. du Bois-Reymond hat deren Art, Stärke und Richtung eingehend untersucht; wenig oder gar nicht bekannt dürfte aber sein, dass sie auch zu beträchtlichen statischen Ladungen des Körpers führen, die sich nicht schnell, sondern nur allmählich ausgleichen.

Die Nadel eines Quadrantelektrometers nach Mascart sei mit einer Zambonisäule nach Elster und Geitel auf einige Hundert Volt Spannung geladen; das eine Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet, das andere mit einer isolirten Metallplatte von 15 cm Durchmesser leitend verbunden. Hält man dann eine Hand in die Nähe der Platte im Abstand von 5—10 cm, ohne sie zu berühren, und besteigt bei unveränderter Lage der Hand (am besten sie isolirt aufstützend) einen Isolirschemel, so giebt das Elektrometer einen beträchtlichen Ausschlag, eine negative Ladung der Hand anzeigend, der nur langsam zurückgeht. Die Grösse des Ausschlages, sowie die Geschwindigkeit, mit der er abnimmt, wechseln mit der Versuchsperson und deren Disposition, sowie mit den äusseren Bedingungen — Temperatur, Luftfeuchtigkeit etc.

Einen Ausschlag von ungefähr gleicher Grössenordnung erhält man, wenn man der ersten Platte eine zweite in gleichem Abstande, wie vorher die Hand, gegenüberstellt, und diese auf

mehrere Hundert bis zu tausend Volt ladet. Die Ladungen rühren nicht etwa von Reibung der Kleidung am Körper her, denn sie entstehen auch bei unbekleidetem Körper.

Kniebeuge auf dem Schemel bewirkt entgegengesetzte Ausschläge, also positive Elektrisirung der Hand, Strecken des Knies wieder negative; folgen die Bewegungen schnell aufeinander, so neutralisiren sich die entgegengesetzten Ladungen.

Sie entstehen auch bei nicht isolirtem Körper und verschwinden dann nur etwas schneller, ebenso auch bei anderen Bewegungen, sodass man bei Hin- und Herbewegung vor der isolirten Platte fortwährende Schwankungen der Elektrometernadel beobachtet.

Contrahirt man bei der obigen Anordnung den Oberarmmuskel des der Platte zugewendeten Armes, so zeigt die Hand dieses Armes negative, beim Strecken des Muskels positive Ladung. In jedem Fall stimmt die Art der Ladung mit den nach E. du Bois-Reymond aus der Richtung der Muskelströme folgenden elektromotorischen Kräften; Contraction des Arm- oder Beinmuskels ergiebt ja einen im Arm bez. Bein aufsteigenden Strom.

Es kann also über die Herkunft der Ladungen ein Zweifel kaum mehr bestehen.

Dagegen ist die Frage aufzuwerfen, wo die entgegengesetzte Ladung bleibt. Kann man bei nicht isolirtem Körper ein Abfliessen zur Erde annehmen, so ist das bei den Versuchen auf dem Isolirschemel nicht möglich. Man erhält die Auskunft, wenn man die isolirte Platte neben anderen Teilen des Körpers, z. B. neben dem Unterschenkel, aufstellt; es zeigt dieser stets die entgegengesetzte Ladung wie die Hand. Es folgt also das überraschende Ergebnis, dass auf verschiedenen Teilen des Körpers entgegengesetzte Ladungen von beträchtlicher Spannung längere Zeit nebeneinander bestehen können, im Widerspruch mit der üblichen Anschauung, die den menschlichen Körper den verhältnismässig guten Leitern der Elektricität zuzurechnen pflegt.

Man weiss aber auch, dass zur Durchleitung eines elektrischen Stromes durch den Körper eine gute Durchfeuchtung der Haut an den Zuleitungsstellen erforderlich ist. Es sind also in der trockenen Epidermis Schichten von geringem Leit-

vermögen vorhanden, die wohl als die Träger jener statischen Ladungen anzunehmen sind.

Zur Controle wurden auch die Versuche von E. du Bois-Reymond über die Richtung der Muskelströme wiederholt, und die dabei auftretenden Elektricitätsmengen der Grössenordnung nach bestimmt. Dabei tauchten Hand und Fuss in Glasgefässe mit Natriumsulfatlösung, die durch Heber mit anderen, Zinksulfat und Zinkelektroden enthaltenden, verbunden waren, sodass störende elektromotorische Kräfte und Polarisationen möglichst vermieden waren. Zur Messung diente ein empfindliches d'Arsonvalgalvanometer von Siemens & Halske (1 mm Impulsivausschlag bei 2000 mm Scalenabstand gleich $2 . 10^{-9}$ Coulomb). Die durch Contraction oder Dehnung des Arm- oder Beinmuskels erhaltenen Elektricitätsmengen liegen zwischen 2 und $5 . 10^{-8}$ Coulomb, was in Verbindung mit den vorher festgestellten Spannungen die Capacität des Körpers zu etwa $5 . 10^{-11}$ Farad oder 45 cm in elektrostatischem Maasse, also einen sehr wahrscheinlichen Wert ergiebt.

Mit jeder Bewegung ist nach dem vorhergehenden eine elektrische Arbeitsleistung verbunden, die bei guter Isolirung durch eine folgende entgegengesetzte Bewegung zum grossen Teil wiedergewonnen wird, bei schnellerem Verschwinden der statischen Ladungen aber nicht. Sie ist indessen von sehr geringem und gegen die mechanische Arbeitsleistung bei der Bewegung verschwindendem Betrage, nach obigen Messungen nämlich im Maximum gleich $2{,}5 . 10^{-5}$ Joule oder 250 Erg, oder $^1/_4$ g-Gewicht-cm.

Münster i. W., Physikalisches Institut, März 1902.

(Eingegangen 21. März 1902.)

---

13. *Die Absorption festen Cyanins im Ultraviolett; Notiz von A. Pflüger.*

In verschiedenen Arbeiten[1]) habe ich die Brechungs- und Extinctionsindices fester Farbstoffe, speciell des Cyanins, innerhalb des Absorptionsstreifens bestimmt, und die Resultate zur Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformeln verwandt. Es ergab sich für Cyanin genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, sodass der Schluss berechtigt war, dass die betreffenden Formeln den Gang der Dispersion auch bei solchen Medien richtig darstellen, deren Brechungsindices in kleinen Spectralbereichen stark mit der Wellenlänge variiren.

Auch im Ultraviolett habe ich einige Bestimmungen der Brechungsindices ausgeführt. Hier ergaben sich für Cyanin erhebliche Abweichungen der theoretischen von der experimentell ermittelten Curve, die ich damals schon durch einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett zu erklären suchte. Auf vorher angestellten, photographischen Aufnahmen des Absorptionsspectrums trat nun wohl die Absorption im Grün, nicht aber eine solche im Ultraviolett hervor. Der vermutete Streifen musste daher, wenn er überhaupt existirte, erheblich schwächer sein als der bekannte im Grün.

Inzwischen hat Hr. Wood[2]) meine Messungen an nach anderem Verfahren hergestellten Prismen wiederholt und für das von ihm benutzte Cyanin *starke* Absorption im Ultraviolett, die eine Messung des Brechungsindex in diesem Gebiete überhaupt nicht gestattete, gefunden. Ich habe diese Abweichung von meinen Resultaten bereits dadurch erklärt[3]),

1) A. Pflüger, Wied. Ann. **56.** p. 412. 1895; **65.** p. 173. 1898.

2) R. W. Wood u. C. E. Magnusson, Phil. Mag. (5) **46.** p. 380. 1901; (6) **1.** p. 36. 1901.

3) A. Pflüger, Phil. Mag. (6) **1.** Sept. 1901.

dass Hrn. Wood's Cyanin von anderer chemischer Zusammensetzung war als das meinige — eine in der photographischen Technik bei den meisten käuflichen Cyaninsorten bekannte Erfahrung.

Die Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bettendorf, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, ermöglichte es mir, mit einer vor kurzem aufgestellten Rowland'schen Gitteranordnung meine Messungen wiederholen zu können. Die Versuchsanordnung war die l. c. beschriebene. Nur wurden statt einer auf einer Quarzplatte niedergeschlagenen Cyaninschicht deren sechs in den Gang der Strahlen des Kohle-Eisenbogens gebracht, so zwar, dass die fest zusammengepressten Platten die eine Hälfte des Spaltes bedeckten. Das Spectrum musste infolge dessen aus zwei übereinander liegenden Hälften bestehen, deren eine nur Licht empfing, das die Cyaninschichten passirt hatte.

Auf der Platte zeigte sich nun allerdings ein Absorptionsstreifen im Ultraviolett, etwa bei der Wellenlänge $\lambda = 340\ \mu\mu$ beginnend und bis zum Ende des Spectrums (ca. 230 $\mu\mu$) sich erstreckend. Er ist sehr viel schwächer als der Streifen im Grün, da er bei langer Belichtung bez. nur einer Cyaninschicht verschwindet, während der zweite bestehen bleibt. Die theoretische Voraussage ist also bestätigt.

Ebenso bestätigt sich die Meinung, dass Hrn. Wood's Cyanin von anderer Beschaffenheit sein muss. Denn dort beginnt die Absorption schon bei $\lambda = 372\ \mu\mu$. Sie ist so stark, dass Hr. Wood in denselben Spectralregionen bei fünfstündiger Exposition keine Einwirkung auf die Platte erhielt, wo mir eine solche bei nur dreiviertelstündiger Belichtung gelang. Allerdings muss bedacht werden, dass Hrn. Wood's Prisma erheblich dicker war als das meinige, ein Umstand, der die Prismen des Hrn. Wood mehr für Demonstrationen als für Messungen brauchbar macht.

Zweifellos muss die Dispersionscurve im Ultraviolett den für anomale Dispersion charakteristischen Verlauf zeigen: starkes Anwachsen kurz vor $\lambda = 340\ \mu\mu$, dann Abfall und wieder Anwachsen gegen kürzere Wellenlängen. Doch wird die Variation des Brechungsindex geringer sein als im Grün,

entsprechend der schwächeren Absorption. Meine Messungen legen nur drei Punkte der Curve fest, nämlich

$\lambda = 378\ \mu\mu$	$n = 1{,}69$
$\lambda = 350$ „	$n = 1{,}70$
$\lambda = 288$ „	$n = 1{,}71$

Der interessanteste Teil der Curve, bei $\lambda = 340\ \mu\mu$, befindet sich also nicht darunter, und der dritte Wert gehört wohl dem absteigenden Aste im Absorptionsstreifen an. Eine grössere Anzahl von Punkten festzulegen, gelang damals nicht wegen der ungewöhnlich mangelhaften Beschaffenheit des physikalischen Institutes. Sollten diese Verhältnisse eine Besserung erfahren, so beabsichtige ich, die Messungen wieder aufzunehmen.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, März 1902.

(Eingegangen 11. März 1902.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ANNALEN

DER

PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 313. BANDES 2. HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(Ausgegeben am 27. Mai 1902.)

Inhalt.

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen, Nahrungsberg 8.**

III. Band erschien im Jahre 1898, umfasste aber nur die Jahre 1858—1883 unter der Redaction von FEDDERSEN und OETTINGEN. Er enthielt auch viele Nachträge zu POGGENDORFF's ersten zwei Bänden.

Gegenwärtig erscheint der vierte Band, bearbeitet von Prof. v. OETTINGEN; er umfasst die Zeit von 1883 bis 1900, greift indess auch über diese Jahreszahl hinaus, um dem Leser die neueste Literatur bis zum Momente der Drucklegung vorzuführen. In der Anordnung der Literatur ist schon mit dem vorigen Bande ein sehr wesentlicher Fortschritt eingeführt worden durch bessere Uebersicht, sofern die Zeitschriften, in alphabetischer Reihenfolge, sich durch fetteren Druck abheben und die Bandzahlen deutlich hervortreten. Ferner ist fast überall die Anzahl der Seiten den Titeln der Bücher und Abhandlungen beigefügt worden. Jeder Biographie ist ein Quellenschlüssel beigefügt, insbesondere jede Original-Mittheilung durch das Zeichen (Orig) angedeutet.

Die Ausgabe wird in Lieferungen von je 9 Bogen zum Preise von M. 3.— erfolgen. Der IV. Band wird ungefähr 15 Lieferungen umfassen. Etwa alle 6 Wochen soll eine Lieferung erscheinen. Am Schlusse wird eine Einbanddecke in Halbfranz ausgegeben und den Subscribenten zu billigem Preise angeboten werden.

Der Preis von Band I—III beträgt M. 85.—, in 3 Halbfranzbände gebunden M. 95.—.

Leipzig, Sommer 1902.

Johann Ambrosius Barth.

Bei der Buchhandlung ....

....

bestelle

..........Exempl. **Poggendorff's Biographisch-Literarisches Handwörterbuch,** Band IV Lief. 1 u. ff. à M. 3.—

..........Exempl. **do.** Band I/III brosch. M. 85.—, geb. M. 95.—

Ort und Name:

....

1902. № 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 8.

1. *Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung der Grösse ε/μ bei Kathodenstrahlen;*
von W. Seitz.

Eine möglichst genaue und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von Ladung zur Masse eines Kathodenstrahlenteilchens wäre von grösster Wichtigkeit, nachdem theoretisch nachgewiesen ist, dass diese Grösse, falls wir die Masse als sogenannte scheinbare, elektromagnetisch definirte Masse ansehen, mit der Geschwindigkeit merklich variiren muss, wenn sich dieselbe der Lichtgeschwindigkeit nähert, was auch thatsächlich für die Teilchen der Becquerelstrahlen in der bekannten Arbeit von Kaufmann[1]) constatirt wurde. Doch haben die verschiedenartigen Messungen zu voneinander sehr stark abweichenden Resultaten geführt. So fand nach einer directen Methode Wiechert[2]) für die Grösse ε/μ Werte zwischen 1,01 und $1{,}55 . 10^7$, J. J. Thomson[3]) dagegen, welcher einesteils die magnetische Ablenkbarkeit der Strahlen, anderenteils die Bewegungsenergie und die Ladung derselben bestimmte, den Wert $0{,}5 . 10^7$, die Beobachtung der Ablenkung im magnetischen und der im elektrischen Felde durch W. Wien[4]) und durch Lenard[5]) ergab $2 . 10^7$ bez. $0{,}636—0{,}649 . 10^7$, während Kaufmann[6]) und nach ihm mit noch verfeinerten Mitteln

1) W. Kaufmann, Gött. Nachr. 2. p. 143. 1901.
2) E. Wiechert, Wied. Ann. 69. p. 139. 1899.
3) J. J. Thomson, Die Entladung der Elektricität durch Gase, übersetzt von Ewers, p. 140. 1900.
4) W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 440. 1898.
5) P. Lenard, Wied. Ann. 64. p. 279. 1898.
6) W. Kaufmann, Wied. Ann. 62. p. 596. 1897.

S. Simon[1]), welche an Stelle der elektrischen Ablenkbarkeit die Entladungsspannung maassen, zu den Werten 1,77 . 10^7 bez. 1,865 . 10^7 gelangten.

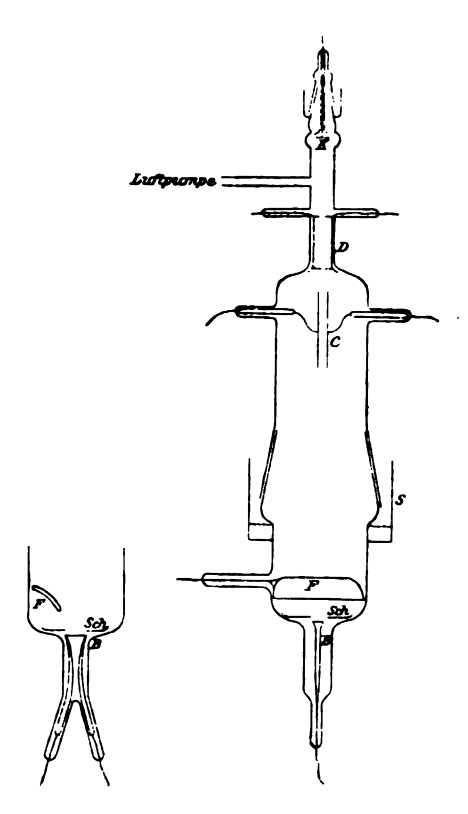
Vor allem die letztere Arbeit zeichnet sich durch strenge Ableitung der zur Berechnung nötigen Formeln aus, sowie durch die vorzügliche Uebereinstimmung aller einzelnen Versuchsreihen, sodass also jene gewünschte genaue Messmethode hier gefunden wäre. Doch bei den grossen Unterschieden zwischen den nach den einzelnen Methoden erhaltenen Werten, drängt sich uns die Frage auf, ob nicht der Grund für diese Unsicherheit in irgend principiellen Fehlern oder einer Ungenauigkeit der Annahmen zu suchen ist. So könnte es fraglich erscheinen, ob die an der Kathode gemessene Spannung (vorausgesetzt, dass alle übrigen Teile der Röhre mit der Erde verbunden sind) thatsächlich gleich der Grösse $\mu v^2/2\varepsilon$ gesetzt werden darf. Sollte jene Annahme auch bei Kathodenstrahlen ungenau sein, so würde natürlich die Präcision der Simon'schen Versuche illusorisch.

Ich hielt es daher für wünschenswert, einmal drei verschiedene Bestimmungsmethoden von $\mu v^2/2\varepsilon$ in derselben Röhre und unter denselben Verhältnissen miteinander zu vergleichen, nämlich die Methode der Spannungsmessung nach Kaufmann-Simon, die der elektrostatischen Ablenkung nach Wien-Lenard und die der Energiemessung unter gleichzeitiger Bestimmung der Ladung der Teilchen nach J. J. Thomson.

Die von mir angewandte Röhre hatte folgende Gestalt (vgl. Figur): Die von der Aluminiumkathode *K* ausgehenden Kathodenstrahlen passiren zuerst eine mit der Erde verbundene Messingröhre *D*, welche zwei je 1 mm breite und 9 mm lange Diaphragmen enthalten, dann den Messingcondensator *C*, dessen Platten eine Grösse von 4,03 cm² haben und durch Glasröhrchen im gegenseitigen Abstand von 0,4 cm und genau symmetrisch zum Strahlenbündel orientirt sind, und treffen schliesslich teils auf den aus einem aufgeschnittenen Uranglasröhrchen gebildeten Fluorescenzschirm *F*, teils auf das Bolometer *B*. Um die Metallteile bequem in der Röhre anordnen zu können, besteht diese aus zwei durch den Queck-

1) S. Simon, Wied. Ann. **69**. p. 589. 1899.

silberschliff *S* verbundenen Teilen. Jegliche Kittstellen oder Fettschliffe sind vermieden, um ein constantes Vacuum zu ermöglichen. Alle Zuleitungen sind eingeschmolzen, die notwendigen Schliffe sind durch Quecksilber abgedichtet.



Wenn keine Entladung durch die Röhre ging, so veränderte sich das Vacuum während mehrerer Tage nicht nachweisbar, und blieb auch bei Stromdurchgang wenigstens 2—3 Minuten nahezu constant.

Den Strom lieferte eine Influenzmaschine mit zwei beweglichen Platten, welche durch einen Motor getrieben wurde. Die Spannung an der Kathode wurde durch ein statisches Voltmeter von Siemens & Halske, welches zur Controle noch mit einem Thomson'schen Schutzringelektrometer verglichen worden war, bestimmt; die Angaben dieses Instrumentes sind auf 1 Proc. zuverlässig.

1. Energiemessung.

Das Bolometer, welches dazu bestimmt war, die Wärmewirkung des auftreffenden Kathodenstrahlenbündels zu messen, bestand aus einem ungefähr 2 mm breiten und 9 mm langen Streifen dünnster Platinfolie (Dicke etwa 0,0001 mm), welcher mit den beiden Enden an zwei 2 mm starke Platindrähte angelötet war. Der Widerstand des Bolometers betrug 1,17 bis 1,20 Ohm, je nach der herrschenden Temperatur. Das

Widerstandsverhältnis der Wheatstone'schen Brücke, deren einen Zweig der Platinstreifen bildete, war gleich 10 zu 1000 Ohm gewählt. Es wurde ein d'Arsonval'sches Galvanometer von Siemens & Halske von der Empfindlichkeit $4{,}44 . 10^{-10}$ Amp./mm (Scalenabstand = 1,7 m) verwendet, welches mit einem Vorschaltwiderstand, welcher nötig ist, um eine genügend rasche Einstellung zu ermöglichen, zusammen 10000 Ω Widerstand hatte. Das Bolometer wurde nach dem Kurlbaum'schen Verfahren[1]) durch Veränderung des Messstromes geaicht; es wurde nämlich zuerst die Brückenanordnung auf Stromlosigkeit, während die Strahlen durch einen starken Magneten abgelenkt waren, eingestellt, dann liess ich dieselben auf das Bolometer fallen und beobachtete den Ausschlag am Galvanometer. Hierauf wurde die Bestrahlung durch den Magneten wieder unterbrochen und nun der Messstrom so gesteigert, dass die Ablenkung der Galvanometerspule wieder nahezu dieselbe war. Die Wärmemenge, welche dem Bolometer in der Zeiteinheit durch die Kathodenstrahlen zugeführt wurde, war dann

$$Q = \frac{J_2}{J_1} W (J_2^2 - J_1^2) \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

wenn J_1 der ursprüngliche Messstrom, J_2 der bei der Aichung verwendete Messstrom, W der Widerstand des Bolometers, α_1 den Galvanometerausschlag infolge der Erwärmung durch die Kathodenstrahlen, α_2 den bei Erwärmung durch den Messstrom J_2 bedeutet. J_1 und J_2 wurden durch ein Präcisionsmilliampèremeter von Siemens & Halske bestimmt. Um hierauf auch die Elektricitätsmenge zu messen, welche in der Zeiteinheit die Kathodenstrahlen dem Bolometer zuführen, wurde dasselbe mit Hülfe eines Paraffinumschalters durch das gleiche Galvanometer mit der Erde verbunden, wobei gleichzeitig ein Nebenschluss von 1000 Ohm angebracht werden musste.

Um brauchbare Resultate zu erhalten, muss erstens dafür Sorge getragen werden, dass die Kathodenstrahlen allein auf das Bolometer, nicht aber auf die Zuleitungen zu demselben

---

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 51. p. 591. 1894.

fallen, da sonst die gemessene Elektricitätsmenge scheinbar zu gross ausfallen würde. Zweitens muss aber der ganze Streifen bestrahlt werden. Denn bei ungleichmässiger Erwärmung würde, wie sich nachweisen liess, die Widerstandsänderung nicht vergleichbar sein mit der bei der Aichung gefundenen, da der dünne Streifen niemals auf seiner ganzen Länge vollständig gleichmässig ist. Es wurde daher dicht vor dem Bolometer ein mit der Erde verbundener Messingschirm (*Sch*) angebracht, in welchen ein längliches Diaphragma eingeschniten war, welches aufs genaueste der Form des Streifens entsprach, sodass beiden obigen Bedingungen genügt war. Wurde das Strahlenbündel durch den Magneten zur Seite abgelenkt, sodass es auf den Schirm fiel, so konnte am Bolometer weder eine Erwärmung noch eine Ladung nachgewiesen werden.

Wie sich herausstellte, ist die Empfindlichkeit des Bolometers, das ist seine Widerstandsänderung bei gegebener Intensität der Bestrahlung, in hohem Maasse abhängig von dem Grade des Vacuums und, wie es scheint, auch von der Zusammensetzung der noch vorhandenen Gasreste, was auf die mit diesen Factoren variirende Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases zurückzuführen ist. Es musste daher bei den Messungen folgendermaassen verfahren werden.

Zuerst wurden die Widerstände, während die Kathodenstrahlen durch einen Magneten am Austreten aus dem oberen Diaphragma verhindert wurden, auf Stromlosigkeit des Galvanometers abgeglichen, dann wurde der Ausschlag bei Erwärmung durch die Bestrahlung beobachtet, worauf die Bestimmung der Elektricitätsmenge folgte. Alsdann wurde die Aichung ausgeführt und schliesslich die elektrische und die bolometrische Messung wiederholt. Gleichzeitig musste das mit der Kathode verbundene Elektrometer abgelesen werden. Auf solche Weise wurden die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werte gefunden.

Es bedeutet Q die in der Zeiteinheit hervorgebrachte Erwärmung, E die vom Bolometer gleichzeitig abfliessende Elektricitätsmenge, beides in absolutem Maasse, V die am Elektrometer abgelesene Spannung in Volt.

$Q.10^{-2}$	$E.10^{8}$	$\frac{Q}{E}10^{-8}=V'$	V	δ
4 075	46	8 870	8 450	+ 5,0 %
4 340	46,3	9 340	8 800	+ 6,1
4 420	47,0	9 400	8 950	+ 5
4 520	48,0	9 410	9 050	+ 4
4 420	48,5	9 110	9 200	− 0,8
4 520	49,5	9 130	9 350	− 2,4
4 810	50,5	9 530	9 500	+ 0,3
5 080	51,0	9 960	9 600	+ 3,8
5 030	51,5	9 770	9 750	+ 0,2
5 070	52,5	9 660	9 900	− 2,4
5 510	53,5	10 300	9 970	+ 3,3
5 170	53,5	9 660	10 200	− 3,5
5 630	54,5	10 320	10 250	+ 0,8
5 220	54,0	9 660	10 400	− 7,1
5 790	55,5	10 430	10 520	− 0,9
5 420	54,5	9 950	10 650	− 6,6
5 350	54,5	9 820	10 900	− 9,9
6 030	55,0	10 980	11 100	− 1,1
5 630	55,5	10 140	11 300	− 10,3
6 660	56,5	11 800	11 450	+ 3,1
5 900	56,0	10 520	11 500	− 8,5
6 360	53,5	11 900	11 600	+ 2,6
8 200	75,0	10 930	11 750	+ 1,5
6 410	55,0	11 670	11 750	− 0,7
6 770	58,0	11 690	11 750	− 0,5
6 550	55,5	11 800	11 800	0,0
7 250	57,5	12 610	11 900	+ 6,0
6 300	52,0	12 110	11 900	+ 1,8
6 400	57,0	11 230	12 000	− 6,4
7 060	57,5	12 290	12 200	+ 0,7
7 040	57,0	12 360	12 200	+ 1,3
6 200	51,5	12 010	12 700	− 5,2
6 100	51,0	11 960	13 100	− 8,7
3 740	29	12 900	13 600	− 5,1
3 700	28,5	12 990	13 950	− 6,9
3 840	27,5	13 960	14 250	− 2,0
				− 1,2 %

Die Uebereinstimmung zwischen V und V' im Mittel ist sehr gut; die geringe Differenz von 1,2 Proc. ist gegenüber der bekannten Unsicherheit solcher bolometrischer Messungen zu vernachlässigen. Doch zeigen die Zahlen unter δ deutlich die Tendenz, mit abnehmender Spannung etwas zuzunehmen.

Ich habe daher auch verschiedene Messungen bei noch schlechterem Vacuum, also geringerer Spannung, ausgeführt und fand dies bestätigt. Als Beispiel seien folgende Versuche angegeben:

$Q \cdot 10^{-2}$	$E \cdot 10^{8}$	$V' = \frac{Q}{E} 10^{-8}$	V	δ	$\frac{V}{V'}$
2 580	34,0	7 580	6 310	+ 19,9	0,83
2 610	35,5	7 350	6 510	+ 12,6	0,89
2 970	37,5	7 920	6 810	+ 16,3	0,86

Diese Beobachtung stimmt überein mit den Messungen von Cady[1]), welcher bei noch geringeren Spannungen für das Verhältnis V/V' ähnliche Werte gefunden. Er erklärt diese Thatsache dadurch, dass die am Bolometer reflectirten Strahlen einen Teil ihrer Bewegungsenergie an dasselbe abgeben, wodurch die Erwärmung gegenüber der Ladung vergrössert wird.

Sollte diese Deutung richtig sein, so müsste bei schnelleren, also höheren Spannungen entsprechenden Strahlen der Vorgang der Reflexion anders verlaufen, da hier, wie die obigen Versuche zeigen, V/V' sich dem Werte 1 nähert. Es ist also die bolometrische Methode nur bei hohem Vacuum, bei Spannungen über 8500 Volt anwendbar.

2. Ablenkung im elektrischen Feld.

Bekanntlich werden die Kathodenstrahlen in einem elektrostatischen Feld in der Richtung der Kraftlinien abgelenkt, und zwar ist die Grösse der Ablenkung proportional der Ladung eines Teilchens, umgekehrt proportional seiner lebendigen Kraft. Wir haben also dadurch ein Mittel, die Voltmeter- und die Energiemessung zu controliren, welche ebenfalls $\mu v^2/\varepsilon$ angeben.

1) W. Cady, Ann. d. Phys. 1. p. 678. 1900.

Man würde aber erheblich fehlerhafte Resultate erhalten, wollte man die Rechnung unter der Voraussetzung durchführen, dass das Feld zwischen zwei Condensatorplatten homogen sei. Allgemein gilt für kleine Ablenkungen:

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{d \psi}{d y}$$

(ψ = elektrostatisches Potential, y = Richtung der elektrischen Kraftlinien),

$$\frac{d y}{d t} = \frac{\varepsilon}{\mu v} \int_0^x \frac{d \psi}{d y} d x$$

(x = Richtung des unabgelenkten Strahles),

$$y_1 = \frac{\varepsilon}{\mu v^2} \int_0^{x_1} d x \int_0^x \frac{d \psi}{d y} d x$$

(v = Geschwindigkeit in Richtung von x).

Die Feldstärke in den einzelnen Punkten der Bahn wurde nach Maxwell (Elektricität p. 321—323) für den gegebenen Plattenabstand von 0,4 cm berechnet und das Doppelintegral graphisch ausgemessen. Die Länge des Weges zwischen den Platten beträgt 4,03 cm vom Ende derselben bis zum Schirm 11,0 cm.

Wenn S die Potentialdifferenz in absolutem elektromagnetischen Maass zwischen den beiden Platten bedeutet, so ist nach dieser Berechnung

$$y_1 = \frac{\varepsilon}{\mu v^2} \cdot \frac{61{,}75\, S}{0{,}4}$$

(y_1 = Ablenkung des Fluorescenzfleckes auf dem Uranglasstreifen).

Die Spannung lieferte eine Hochspannungsaccumulatorenbatterie, welche vor und nach jeder Messungsreihe durch ein Siemens'sches Präcisionsvoltmeter controlirt wurde. Eine oder die andere Platte wurde durch einen Umschalter stets mit der Erde verbunden. Um die Ablenkung des auf dem Uranglasstreifen durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen hellen Fluorescenzfleckes möglichst genau ablesen zu können, war in einer Entfernung von $^3/_4$ m ein Fernrohr angebracht, welches auf einer horizontalen Schiene mit Schlitten und Nonius

parallel zur Richtung der Ablenkung verschoben werden konnte. Durch Einstellung auf die Mitte des leuchtenden Bildes konnte dessen Lage mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 mm fixirt werden. Die grössten Ablenkungen betrugen nur 1,15 cm. In der folgenden Tabelle stehen unter S die Potentialdifferenz der beiden Condensatorplatten, unter y die Ablenkung (gemessen wurde durch Commutiren der Platten immer $2y$), unter

$$V'' = \frac{1}{2y} \frac{61{,}75\,S}{0{,}4} \cdot 10^{-8}$$

die aus der Ablenkung berechnete Spannung, unter V die direct am Elektrometer abgelesene, ausgedrückt in Volt, unter δ die Differenz zwischen V und V'' in Procenten.

$S \cdot 10^{-8}$	y	V''	V	δ
122	1,155	8 150	7 930	+ 2,5 %
122	1,180	8 350	8 390	− 0,5
122	1,125	8 390	8 490	− 1,2
127,2	1,05	9 350	9 150	+ 2,2
127,2	0,965	10 170	9 800	+ 3,8
127,2	0,985	10 490	10 110	+ 3,8
127,2	0,920	10 680	10 610	+ 0,7
127,2	0,900	10 900	11 010	− 1,0
167	1,035	12 450	12 290	+ 1,3
167	1,015	12 700	12 470	+ 1,8
167	1,020	12 650	12 580	+ 0,6
171	1,055	12 490	12 650	− 1,3
167	1,030	12 500	12 670	− 1,3
167	0,955	13 500	12 800	+ 5,5
167	0,950	13 540	12 800	+ 5,8
171	0,990	13 340	13 100	+ 1,8
171	0,980	13 490	13 400	+ 0,7
127,2	0,730	13 470	13 700	− 1,7
127,2	0,720	13 650	14 000	− 2,5
127,2	0,705	13 920	14 000	− 0,6
127,2	0,700	14 020	14 300	− 2,0
				+ 0,9 %

Die Uebereinstimmung von V und V'' ist so gut, dass an der Richtigkeit der der Berechnung zu Grunde liegenden Hypothese und demnach an der Brauchbarkeit der Kaufmann'schen Methode nicht mehr zu zweifeln ist.

Die Energie- und Elektricitätsmessung, die Bestimmung der elektrischen Ablenkbarkeit und die der Entladungsspannung führen also alle drei zum gleichen Resultat, erstere aber nur bei Spannungen oberhalb 8500 Volt. Was die Genauigkeit und Einfachheit der Messung anbelangt, so verdient natürlich die Kaufmann'sche weitaus den Vorrang.

3. Bestimmung von ε/μ und v.

Um schliesslich auch noch die Gegenprobe zu machen, ob ich mit meiner Versuchsanordnung zu den gleichen Werten von ε/μ gelangen würde, wie S. Simon, bestimmte ich auch noch die magnetische Ablenkbarkeit.

Obgleich ich mir bewusst bin, hiermit nichts neues zu bringen, so möchte ich doch auch diese Versuche noch kurz erwähnen. Die beiden Magnetspulen bestanden aus zwei Zinkblechcylindern vom Radius 10,7 cm und der Länge 30,4 cm, auf welche je 122 Windungen 2 mm isolirten Kupferdrahtes gewickelt waren. Dicht an die Röhre herangerückt liessen sie einen Zwischenraum von 1,3 cm Breite frei, sodass das Feld in diesem ziemlich homogen war. Die Spulen wurden mit Senkel und Wasserwaage möglichst genau justirt. Nachträglich wurde die Feldstärke in den einzelnen Punkten des Zwischenraumes durch die Ablenkung einer kleinen bifilar aufgehängten Stromspule relativ gemessen. Für den in der Axe der Magnetspulen gelegenen Punkt konnte die Feldstärke aus den Dimensionen und der Stromstärke berechnet werden. Zur Messung der letzteren diente das oben erwähnte Präcisionsmilliampèremeter von Siemens & Halske.

Es ist[1])

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2\,y_0^2\,V_0}{\left[\int\limits_0^{x_0} d\,x \int\limits_0^{x} H\,d\,x\right]^2}\left[1 - y_0^2\,\frac{\int\limits_0^{x_0} d\,x\left(\int\limits_0^{x} H\,d\,x\right)^2}{\left(\int\limits_0^{x_0} d\,x\int\limits_0^{x} H\,d\,x\right)^2}\right]$$

und die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2\,\frac{\varepsilon}{\mu}\,V_0}.$$

(Es bedeutet H die Feldstärke, y die Ablenkung.)

1) S. Simon, Wied. Ann. 69. p. 592. 1899.

Die Integrale wurden graphisch ausgewertet.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

V	$\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot 10^{-7}$	$v \cdot 10^{-10}$
8 490	1,90	0,572
9 410	1,92	0,604
9 740	1,89	0,603
10 420	1,86	0,627
11 040	1,85	0,640
11 120	1,825	0,639
11 580	1,885	0,661
12 900	1,90	0,700
14 700	1,82	0,730
15 110	1,85	0,748
	1,87	

Die Uebereinstimmung des Wertes von $\varepsilon / \mu = 1{,}87$ mit dem von Simon gleich 1,865 gefundenen ist ebenfalls befriedigend.

Würzburg, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 14. März 1902.)



2. *Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen; von W. Wien.*

Dritte Abhandlung.

In meiner letzten Arbeit hatte ich gezeigt, dass die magnetische Ablenkung der positiv geladenen Canalstrahlen im Gegensatz zu den negativ geladenen Kathodenstrahlen in ganz ungleichmässiger Weise erfolgt und zwar auch dann, wenn man reine Gase zur Füllung der Röhren verwendet und für constante Spannung sorgt. Zur weiteren Aufklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse sind die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

Die Wiederholung der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung scheint jedoch selbst solchen Beobachtern[1]) Schwierigkeiten zu machen, die im Experimentiren mit Entladungsröhren Uebung und Erfahrung haben. Deshalb will ich hier zunächst noch etwas eingehender auf die Bedingungen eingehen, die einzuhalten sind, um die genannten Wirkungen ungetrübt zu erhalten.

Für die magnetische Ablenkung darf man allerdings nicht versäumen, die von mir beschriebene eiserne Schutzvorrichtung anzubringen und sich von ihrer genügenden Wirksamkeit zu überzeugen. Ohne diese wirkt der Magnetismus so stark auf die Entladung selbst ein, dass die eigentliche magnetische Ablenkung vollständig verdeckt wird. Die Röhre mit dem Eisencylinder muss aus genügend starkem Glase sein, damit sie durch die starken magnetischen Zugkräfte, die auf den Eisenkern wirken, nicht zerdrückt wird. Ferner muss die Röhre durch besondere Halter festgehalten werden, weil sonst die auf den Eisenkern wirkenden Kräfte die Röhre in das magnetische Feld zwischen den Polen des Elektromagneten hineinziehen.

---

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 211. 1901.

Als Gasfüllung ist reiner Wasserstoff besonders geeignet, weil in ihm die Canalstrahlen weniger absorbirt werden und man deshalb bei gleicher Elektrodenspannung eine intensivere Fluorescenz auf dem Glase erhält als bei Luftfüllung. Dann ist, wie wir noch sehen werden, der magnetisch ablenkbarere Teil der im reinen Wasserstoff erzeugten Canalstrahlen intensiver als bei den in Luft erzeugten. Man kann bei Wasserstofffüllung schon bei einem Felde von 500 C.G.S. die magnetische Ablenkbarkeit sehr gut beobachten, während bei Luftfüllung die Fluorescenz des abgelenkten Teiles recht schwach ist. Die Beobachtung der elektrostatischen Ablenkung hat in geeigneten Röhren gar keine Schwierigkeiten. Mit der im § 3 beschriebenen Röhre genügt schon eine constante Spannung von 250 Volt, um eine deutliche elektrostatische Ablenkung hervorzurufen.

Wesentlich bei diesen Beobachtungen ist eine gute Erdverbindung der Kathode. Schaltet man eine Funkenstrecke ein, oder hat man Quecksilberdampf als Gasfüllung, so entstehen elektrische Schwingungen, welche zur Folge haben, dass auch bei guter Erdverbindung das Potential der Kathode schwankt. Dadurch entstehen Potentialdifferenzen auch auf der Seite der Röhre, wo die Canalstrahlen austreten und man erhält auch hier Entladungsvorgänge, welche zur Folge haben, dass sich Kathodenstrahlen zu den Canalstrahlen mischen.

Zur Erkennung der Canalstrahlen ist die von ihnen hervorgerufene Glasfluorescenz allein nicht ausreichend, da sich diese unter gewissen Umständen von der durch schwache Kathodenstrahlen hervorgerufenen nicht mit Sicherheit unterscheiden lässt. Das einfachste Hülfsmittel, sie von etwa vorhandenen Kathodenstrahlen zu trennen, ist die magnetische Ablenkung, die bei den Canalstrahlen von anderer Grössenordnung ist als bei den Kathodenstrahlen. Die ersteren werden durch einen gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht merklich abgelenkt, während die Kathodenstrahlen bekanntlich stark durch einen solchen abgelenkt werden. Ueberdies erfolgt die magnetische Ablenkung bei den Canalstrahlen nach entgegengesetzter Richtung. Ein anderes Hülfsmittel zur Erkennung der Canalstrahlen bietet die elektrostatische Ablenkung. Die Canalstrahlen werden von einer negativen Elektrode angezogen.

Schliesslich ist auch die von den Canalstrahlen transportirte positive Elektricität ein Erkennungszeichen.

Hr. Goldstein hat die Frage aufgeworfen[1]), ob eine bei meinen Versuchen eingeschaltete Funkenstrecke nicht auf die magnetische Ablenkung Einfluss gehabt haben könnte. Dieser Punkt erledigt sich sehr einfach dadurch, dass bei diesen Versuchen über die magnetische Ablenkung überhaupt keine Funkenstrecke eingeschaltet war.

Auch die Meinung des Hrn. Goldstein, dass die Funkenstrecke die bei der Anode austretenden negativen Strahlen hervorrufen sollte, wird durch die Thatsache widerlegt, dass man dort immer magnetisch ablenkbare negative Elektricität erhält, auch wenn man Influenzmaschine, Hochspannungsmaschine oder Hochspannungsaccumulator ohne Funkenstrecke verwendet. Wir werden später sehen, dass schon bei einer Entladungsspannung von 30 Volt bei glühender Kathode negative Elektricität bei der Anode diffus austritt.

Ich wende mich nun zur Darstellung der verschiedenen Versuche.

§ 1. Versuche im äussersten Vacuum.

Es ist durch die Versuche von Hittorf bekannt, dass die Entladung bei sehr starker Verdünnung nicht mehr durch die Röhre zu gehen vermag. Damit ist aber keineswegs gesagt, dass überhaupt kein Elektricitätstransport durch die Röhre hindurch stattfindet, wenn er auch nicht genügt, den von der Elektricitätsquelle gelieferten Strom vollständig aufzunehmen.

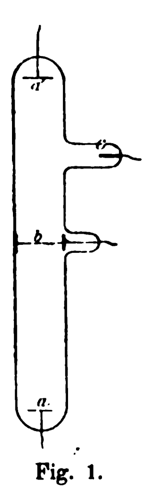


Fig. 1.

Um nun festzustellen, wie sich hier die Verteilung auf negative und positive Elektricität gestaltet, habe ich möglichste Sorgfalt auf die Herstellung äusserster Verdünnung verwandt. Die benutzte Röhre stellt Fig. 1 dar. Sämtliche Elektroden waren aus Aluminium, *a* und *a'* waren Aluminiumscheiben von 2 cm Durchmesser, *b* eine fest an die Wand der Röhre anliegende durchlöcherte Aluminiumscheibe, *c* ein Aluminium-

1) E. Goldstein, l. c. p. 210 f.

stift. Die grösste Schwierigkeit bei der Herstellung sehr hoher Verdünnungen bereiten die in den Metallen occludirten Gase. Lange dauerndes Erhitzen und daraufhin Hindurchleiten von starken Entladungen sind die bekannten Methoden, um die Gase herauszutreiben. Es zeigte sich indessen, dass während der Erwärmung das Vacuum nicht bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Pumpe zu treiben war. Ich habe eine Röhre ununterbrochen 4 Wochen lang auf 250° erhitzt; trotzdem sammelten sich immer noch im Laufe einiger Stunden bemerkbare Gasbläschen. Es ist hier allerdings nicht ausgeschlossen, dass durch die erwärmten Platindrähte etwas Gas hineindiffundirt war.

Jedenfalls erhält man die Grenze, bis zu welcher weitere Erwärmung der Röhre noch nützt, schon nach 24 Stunden. Nachher sammelt sich in gleicher Zeit ungefähr gleich viel Gas an.

Sobald dann aber die Entladung hindurchgeschickt wird, sammeln sich von neuem beträchtliche Gasmengen, ein Process, der erst nach mehreren Tagen beendet ist. Dann lässt es sich schliesslich dahin bringen, dass die Pumpe auch nach Tagen aus der kalten Röhre kein Gasbläschen mehr herausbefördert.

Die oben beschriebene Röhre wurde, nachdem sie bis zu dieser Grenze gebracht war, abgeschmolzen. Sie wurde dann durch die Wand eines grossen Zinkkastens geschoben, in dem der Inductionsapparat und die Accumulatoren untergebracht waren. Die Elektrode *b* war mit der Wand des Kastens, dieser mit der Erde leitend verbunden, die Elektrode *a* ausserhalb des Kastens mit einem Dolezalek'schen Elektrometer von einer Empfindlichkeit $4 . 10^{-4}$ Volt für den Scalenteil. Wurde dann *a'* auf eine hohe negative Ladung gebracht, so zeigte sich bei einer Schlagweite von 2,5 cm plötzlich eine negative Ladung am Elektrometer, bei geringerer Spannung keine Spur. Bei weiterer Steigerung der Entladung wurde die am Elektrometer erhaltene Ladung sehr verstärkt, sodass bei 3 cm Schlagweite das Elektrometer über die Scala ging. Dabei war in der Röhre keine sichtbare Entladung zu bemerken.

Wurde dagegen *a'* auf eine hohe positive Spannung gebracht, so zeigte sich auch bei einer Funkenstrecke von 10 cm keine Spur von positiver Elektricität.

Es geht hieraus hervor, dass die Canalstrahlen im äussersten Vacuum ganz fehlen, während wohl noch nachweisbare Kathodenstrahlen vorhanden sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese nicht aus dem Gasreste, sondern aus dem Elektrodenmetall stammen.

Nach den bekannten Versuchen von Hittorf kann man durch eine Röhre mit weissglühender Kathode vermittelst einer ganz geringen Spannung ein Durchgehen der Elektricität erhalten, auch wenn das Vacuum in der Röhre sehr hoch ist.

Es fragte sich nun, wie sich der Stromdurchgang verhält, wenn man das Vacuum bei glühender Elektrode bis zur äussersten erreichbaren Grenze treibt. Für diese Versuche wurden drei verschiedene Röhren verwendet. In der ersten war die glühende Elektrode ein gerader Kohlenfaden einer Siemens'schen Glühlampe, der durch einen Strom von 15 Amp. bis zur Weissglut erhitzt werden konnte. An diese war eine Röhre (Fig. 2) mit einem Kupferdiaphragma *a*, das einen Spalt von 2 mm Breite hatte, angeschmolzen. Das Diaphragma wurde zur Erde abgeleitet. Die Seitenelektroden *b* waren Aluminiumstreifen von 5 cm Länge und 5 mm Breite. *c* und *d* waren Aluminiumscheiben von 1 cm Durchmesser. Zuerst wurde die Röhre ausgepumpt, längere Zeit erhitzt und bis zum äussersten Vacuum leergepumpt. Darauf wurde die Elektrode *K* mit drei isolirt aufgestellten Accumulatoren und einem Elektroskop verbunden und zur Weissglut erhitzt. Das Elektrometer zeigte darauf eine positive Ladung von etwa 1000 Volt an.

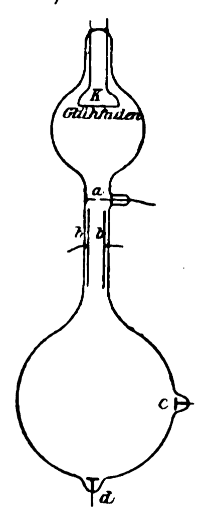


Fig. 2.

Gleichzeitig war aber an der Pumpe eine Ansammlung von Gas zu bemerken. Bei fortgesetztem Leerpumpen und gleichzeitigem Glühen verlor sich allmählich mehr und mehr die spontane Ladung, um schliesslich ganz zu verschwinden. Wurde nun die glühende Elektrode auf + oder − 10 Volt geladen, so zeigte sich auf der Elektrode *c* und *d* jenseits des zur Erde abgeleiteten Diaphragmas positive oder negative Elektricität in ungefähr gleichen Mengen.

Wurde die glühende Elektrode mit einer Hochspannungsmaschine auf ± 3700 Volt geladen, so trat beträchtliche Gasentwickelung auf, die erst allmählich schwächer wurde. Mit einem Inductorium verbunden gab die Elektrode wieder mehr Gas ab. Doch war die Röhre so leer, dass die Funken auch bei weissglühender Kathode an einer parallel geschalteten Funkenstrecke von 5 cm dauernd übersprangen. Trotz des hellen Lichtes des Glühfadens war an der Glaswand hierbei die von den Kathodenstrahlen hervorgerufene Fluorescenz deutlich sichtbar, auch wenn der Kohlefaden Kathode war.

Um nun die jenseits des Diaphragmas liegenden Teile der Röhre vor directen elektrischen Einwirkungen zu schützen, benutzte ich eine zweite Röhre. Hier befand sich die Glühlampe im Innern des oben erwähnten Blechkastens. Sie war in eine Messingröhre *A* mit doppelter Wand gekittet (Fig. 3). Im Innern dieser Messingröhre war ein Diaphragma *a* eingelötet. Auf der anderen Seite war der übrige Teil mit den Elektroden *b*, *c*, *d* eingekittet.

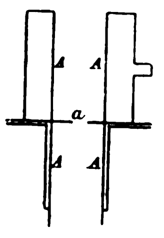


Fig. 3.

Der herausragende innere Teil der Röhre *A* passte genau in eine Messingröhre, die mit der Kastenwand verlötet war. Der Zwischenraum zwischen der doppelten Wand wurde mit Aether gefüllt, damit durch das Glühen des Kohlefadens keine erhebliche Erwärmung des Kittes eintreten konnte.

Auf diese Weise war der Raum der Glühlampe gegen den äusseren vollkommen metallisch abgeschlossen bis auf den schmalen Spalt im Diaphragma.

Diese Röhre zeigte genau dieselben Erscheinungen wie die erste. Beim Glühen und gleichzeitigen Elektrisiren gab der Kohlefaden wochenlang beständig Gas ab, ohne dass dieser Process beendet war. Doch ging allmählich die Spannung, bis zu welcher der glühende Faden geladen werden musste, damit auf den Elektroden *d* und *c* Elektricität auftrat, immer höher.

War der glühende Faden negativ geladen, so zeigte sich bei *d* und *c* negative Elektricität, war er positiv, so zeigte sich dort positive Elektricität. Diese Elektricitätsmenge war immer unterhalb der Grenzspannung unmerklich und erhielt plötzlich einen grossen Wert.

Die schliesslich erreichte Maximalspannung betrug 800 Volt bei negativer und 3000 Volt bei positiver Elektricität.

Die nach *c* und *d* gelangenden Elektricitätsmengen waren geringer, wenn ein Hufeisenmagnet über die Röhre geschoben wurde. Der magnetische Einfluss zeigte sich bei negativer Elektricität bedeutend stärker als bei positiver. Auch zeigte sich ein beträchtlicher Einfluss der Spannung des Glühfadens. Bei 70 Volt wurde der Elektricitätstransport nach den Elektroden *d* und *c* vollständig durch den Magneten beseitigt, bei 400 Volt betrug er noch 30 Proc.

Wenn die Elektroden *b* auf eine Spannungsdifferenz von 40 Volt gebracht werden, so zeigt sich ebenfalls eine erhebliche, mit zunehmender Spannung abnehmende Schwächung des Elektricitätstransportes nach *d*.

Es ist mir indessen selbst nach zweimonatlichem Leerpumpen nicht gelungen, die diffuse Ausbreitung der Elektricität zu verhindern, obwohl der von der glühenden Elektrode abgegebene Gasrest sehr gering geworden war.

Die Menge Elektricität, die nach *c* oder *d* gelangt, war immer ziemlich gleich. Von der Ausführung wirklicher Messungen musste daher Abstand genommen werden.

Als dritte Röhre wurde eine der zweiten ähnliche benutzt, nur dass der Kohlefaden durch einen Platindraht ersetzt war. Die Erscheinungen waren im wesentlichen dieselben; auch der Platindraht gab dauernd Gase ab, bis er sich durch Zerstäuben vollständig verflüchtigt hatte.

Nach diesen Beobachtungen ist der Durchgang des Stromes durch eine Röhre bei glühender Elektrode von der gewöhnlichen nicht verschieden. Auch hier treten beide Elektricitäten aus der eigentlichen Strombahn heraus. Der quantitative Unterschied beruht im wesentlichen auf dem besseren Leitungsvermögen der Gase, das durch die glühenden Elektroden hervorgerufen wird und besonders auch in der beständigen Abgabe gut leitender Gase aus der glühenden Elektrode heraus.

Um noch zu untersuchen, ob unter allen Umständen Elektricität durch eine Elektrode hindurch austritt, einerlei ob sie Anode oder Kathode ist, diente folgender Versuch. Auf

eine Röhre (Fig. 4), an die eine dünnere mit der Seitenelektrode *a* angeschmolzen war, wurde eine Metallkapsel mit einer Oeffnung von 2 mm aufgekittet. Diese Oeffnung wurde mit einem dünnen Aluminiumfenster verschlossen, von dem ich mich vor der Lampe überzeugt hatte, dass es noch eine sehr feine Oeffnung enthielt. Nach einigem Probiren hatte ich ein Stück gefunden, bei dem die Oeffnung so klein war, dass die Pumpe die einströmende Luft so weit fortschaffen konnte, dass von *c* ausgehende Kathodenstrahlen bei *b* grünes Fluorescenzlicht erzeugten.

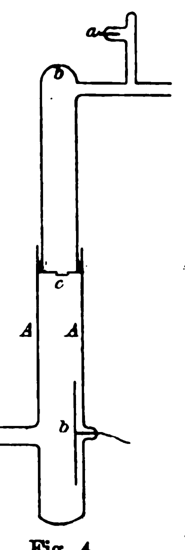


Fig. 4.

Wurde nun in der Nähe der Platte *c* ein Elektroskop aufgestellt, so fielen dessen Blätter augenblicklich zusammen, wenn eine Entladung durch die Röhre ging, gleichgültig ob *c* Anode oder Kathode war und ob die Verdünnung die höchst erreichbare war oder bis zur eben wahrnehmbaren Glimmlichtentwickelung herunterging. Für diese Versuche wurden Hochspannungsaccumulator, Hochspannungsmaschine oder Influenzmaschine und Inductorium angewandt. Es geht hieraus hervor, dass aus der Oeffnung Wirkungen heraustreten, die die äussere Luft leitend machen und zwar unabhängig davon, ob *c* Anode oder Kathode ist.

Wurde nun über die Röhre eine zweite, *A*, mit Elektrode *b* übergeschoben und festgekittet, so konnte diese Röhre mit einer zweiten Pumpe auf beliebige Verdünnungen gebracht werden. Wenn die Röhre *A* Luft gewöhnlicher Dichte enthielt, so konnte an einem mit *b* und der Erde verbundenen Galvanometer kein Strom nachgewiesen werden. Bei zunehmender Verdünnung zeigte sich ein Strom, der immer mehr anwuchs und zwar trat ein Strom negativer Elektricität auf, wenn *c* Anode, ein positiver, wenn *c* Kathode war und zwar auch schon bei geringer Entladungsspannung, überhaupt immer, wenn eine sichtbare Entladung durch die Röhre ging.

§ 2. Die von den Canalstrahlen hervorgerufene Fluorescenz.

Die Fluorescenz, die von den Canalstrahlen auf der Glaswand hervorgerufen wird, ist von Hrn. Goldstein öfters beschrieben. In seiner letzten Mitteilung[1]) macht er besonders auf die grünliche Fluorescenz des Glases und eine zweite aufmerksam, die nicht im Glase entsteht, sondern noch im Gasraume selbst und, durch Färbung unterschieden, von der ersteren unter gewissen Umständen auch räumlich getrennt erscheint. Diese räumliche Trennung führt er nach einer Erklärung von Helmholtz auf die Strahlenbrechung in der Glaswand zurück und hält diese zweite Leuchterscheinung für leuchtenden Natriumdampf.

Bei gewöhnlicher Gasfüllung kann ich die Beobachtungen Goldstein's nur bestätigen. Die beiden, von den Canalstrahlen hervorgerufenen Fluorescenzwirkungen habe ich auch von Anfang an beobachtet, bin jedoch in meinen Arbeiten nicht näher darauf eingegangen, weil sich grosse Unregelmässigkeiten in diesen Färbungen zeigten, die ich erst in der letzten Zeit teilweise beseitigen konnte. Die von Hrn. Goldstein als goldgelb bezeichnete Farbe erschien mir häufig grüngelb, öfters noch braungelb und manchmal lachsrot bei Anwendung desselben Röhrenglases. Die grünliche Glasfluorescenz war manchmal stärker, manchmal schwächer, und schien bisweilen gänzlich zu fehlen.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese Verschiedenheiten ihren Grund in der Verschiedenheit der Gasfüllung haben. Mit Anwendung von ganz reiner Wasserstofffüllung, gewöhnlicher Luft, reinem Sauerstoff und Quecksilberdampf habe ich Fluorescenzwirkungen auf demselben Glase erhalten, die sich auf den ersten Blick erheblich voneinander unterschieden, auch wenn das Elektrodenmaterial und die Entladungsspannung die gleiche war.

Allerdings ist es für diese Versuche notwendig, auf die Reinheit der Gasfüllung die grösste Sorgfalt zu verwenden.

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 4. p. 4. 1902.

Schon in den bekannten Arbeiten des Hrn. Wüllner[1]) über die Spectra der reinen Gase trat die Schwierigkeit, in der Röhre ein ganz reines Gas zu haben, besonders hervor. Es zeigte sich dort, dass vor allen Dingen alle Fettschliffe vermieden werden müssen und auch der Quecksilberdampf ausgeschlossen werden muss. Bei der Untersuchung der durch Canalstrahlen hervorgerufenen Fluorescenzfarben zeigt sich auch eine grosse Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen. Selbst wenn das Spectrum der Gase schon vollständig rein erscheint, zeigen die Fluorescenzfarben noch Veränderungen, die bei weiterer Steigerung der Reinheit des Gases verschwinden.

Unter diesen Umständen ist das Arbeiten mit ganz reiner Gasfüllung ausserordentlich zeitraubend. Die in den Elektroden eingeschlossenen verschiedenen Gase so weit zu beseitigen, dass keine bemerkbaren Verunreinigungen aus ihnen kommen, nimmt gewöhnlich Wochen in Anspruch. Es zeigt sich, dass ein *vollständiges* Befreien der Elektroden von occludirten Gasen überhaupt unmöglich ist. Man muss sich damit begnügen, die Elektroden wenigstens so weit zu reinigen, dass die Entladung während der Dauer einer Beobachtung den Gasinhalt nicht verändert. Es mag hier noch besonders hervorgehoben werden, dass eine Verringerung der Gasfüllung während der Entladung, wie sie dem „Härter“werden der Röntgenröhren entspricht, noch keineswegs ein Kriterium dafür ist, dass keine Gase mehr aus den Elektroden herausdiffundiren. Man bemerkt im Gegenteil eine allmähliche Veränderung der Gasfüllung, die darauf schliessen lässt, dass zwar von dem zur Füllung verwendeten Gase ein Teil von den Elektroden absorbirt wird, aber auch ein anderes Gas gleichzeitig herausdiffundirt.

Es leuchtet ein, dass eine Anordnung, bei der Kitt oder Fettschliffe benutzt werden, für derartige Beobachtungen gänzlich unbrauchbar ist. Ebenso ist die Beseitigung des Quecksilberdampfes notwendig. Auch ist es natürlich unmöglich, die Röhren von der Pumpe abzuschmelzen und dann zur Be-

---

1) A. Wüllner, Pogg. Ann. **144.** p. 504. 1871; **149.** p. 110 ff. 1873; Wied. Ann. **8.** p. 253. 1879.

obachtung zu verwenden, weil sich nach kurzer Zeit der Gasinhalt immer ein wenig verunreinigt.

Ich habe nun, um die Beobachtungen in verschiedenen Gasen auszuführen, vier Röhren gleichzeitig zur Beobachtung benutzt. Von diesen Röhren waren drei möglichst identisch in jeder Beziehung hergestellt. Die Kathode war ein durchlöchertes Aluminiumblech, das die Röhre vollständig abschloss, die Anode ein Aluminiumscheibchen. Bei *a* waren Aluminiumstreifen von 5 cm Länge und 5 mm Breite in einem Abstand von 5 mm eingeschmolzen, um die elektrostatische Ablenkung zu beobachten (wie in Fig. 5).

Die eine Röhre war mit der in meiner letzten Arbeit beschriebenen Vorrichtung zur Beseitigung des Quecksilberdampfes und zur Erzeugung elektrolytischen Wasserstoffs und mit der Pumpe durch eine Röhre verbunden, die durch einen Barometerverschluss abgesperrt werden konnte. Durch die Röhren des Wasserstoffapparates wurde vor dem Gebrauch vierzehn Tage hindurch ein ununterbrochener Strom von Wasserstoff geleitet.

Die anderen Röhren waren direct an die Pumpe geschmolzen. Die eine konnte durch einen Barometerverschluss abgesperrt werden. Sie konnte durch Abbrechen und Wiederzuschmelzens eines langen, sehr feinen Glasfadens mit Luft gefüllt werden.

Die dritte enthielt einen Tropfen Quecksilber. Eine vierte Röhre mit einer Kupferelektrode diente ebenfalls zur Beobachtung im Hg-Dampf. Nachdem die Röhren durch mehrtägiges Erhitzen auf 250° und ebenso langes Hindurchleiten der Entladung entgast waren, wurden alle vier mit Luft gefüllt und so weit leergepumpt, dass eine parallel geschaltete Funkenstrecke 1 cm Funkenlänge anzeigte. Die in den Röhren auftretenden Canalstrahlen zeigten ganz gleiche Fluorescenz, am Glase grüne und braungelbe Färbung. Die elektrostatische Ablenkung lenkte die grüne bei 800 Volt Spannungsdifferenz sehr stark, die braungelbe sehr schwach ab, bei 250 Volt die grüne noch deutlich sichtbar, die braungelbe nicht mehr wahrnehmbar. Dabei war die Ablenkung sehr ungleichmässig. Die Fluorescenz wird in einem langen Streifen auseinander gezogen der sich immer mehr verschmälert, woraus hervorgeht, dass die ablenkbaren Strahlen mehr central, also weniger diffus verlaufen.

Wurde nun die erste Röhre aufs äusserste leergepumpt und mit reinem Wasserstoff gefüllt, so ergab sich bei gleicher Spannung ein verändertes Aussehen der erregten Fluorescenz. Die hervorgerufene Fluorescenz war jetzt hauptsächlich grün, die schwach ablenkbare etwas gelblich. Nach kurzem Gebrauch zeigte sich ein immer mehr hervortretendes braungelb. Wurde die Röhre aufs neue leergepumpt und mit frischem Wasserstoff gefüllt, so zeigte sich die Fluorescenz wieder mehr grün. Doch genügten wenige Secunden Entladung, um die braungelbe Farbe wieder hervorzurufen.

Erst nach wochenlangem Behandeln einer Röhre mit reinem Wasserstoff und Entladungen gelang es mir, der gesamten von den Kanalstrahlen hervorgerufenen Fluorescenz die grüne Farbe zu erteilen.

Wurde dann der Wasserstoff ausgepumpt und wieder Luft eingelassen, so zeigte sich wieder die braungelbe Farbe. Bei einer anderen, allerdings weniger lange mit Wasserstoff behandelten Röhre blieb immer noch etwas gelbes Licht zurück.

Die zweite dauernd mit Luft gefüllte Röhre gestattete, die Verschiedenheit der hervorgerufenen Farben durch unmittelbare Vergleichung zu beurteilen.

Wurde die dritte, mit einem Quecksilbertropfen gefüllte Röhre nach möglichster Beseitigung der Gase leergepumpt und erwärmt, so füllte sie sich mit Quecksilberdampf, der nun die Gasentladung vermittelte. Es zeigte sich, dass die hier entstehenden Canalstrahlen eine Fluorescenz am Glase erregten, bei der grünes Licht überhaupt nicht zu bemerken war, sondern nur braunrote Fluorescenz von der durch Luft erregten deutlich unterschieden. Die elektrostatische Ablenkung war viel geringer als bei Luft und Wasserstoff und ebenfalls ganz ungleichmässig.

Bei der Beobachtung im Quecksilberdampf ist es vor allem notwendig, durch andauerndes Erhitzen und Durchschicken der Entladung zuvor die Gase so weit zu entfernen, dass die Entladung durch reinen Quecksilberdampf geht. Es hat indessen Schwierigkeiten, eine regelmässige Entladung, bei der die Kathodenstrahlen annähernd axial verlaufen, zu erhalten. Ich habe diese Versuche mit vier verschiedenen Röhren, zwei mit Kupferelektroden und zwei mit Aluminiumelektroden, durch-

führen können, die alle dasselbe Ergebnis hatten. Bei anderen habe ich eine regelmässige Entladung im Quecksilberdampf überhaupt nicht erhalten. Aber auch bei den brauchbaren Röhren gingen die regelmässigen Entladungen nur ganz kurze Zeit. Es schlugen sich dann nämlich auf der Kathode Quecksilberkügelchen nieder, von denen sich während der Entladung lebhaft Dampf entwickelte, der dann die Leitung des Stromes in ganz unregelmässiger Weise übernahm.

Wenn man die mit Wasserstoff, Luft und Quecksilberdampf gefüllten Röhren nebeneinander beobachtet, so ist der Unterschied der einzelnen Röhren sehr auffallend.

Um die eine Röhre mit reinem Sauerstoff zu füllen, habe ich auf den Rat von Hrn. Prof. Tafel ein Glasröhrchen mit pulverisirten und getrockneten Krystallen von Kaliumpermanganat gefüllt und an das Röhrensystem angeschmolzen. Durch längeres Erwärmen und Leerpumpen wurde die Substanz zunächst luftfrei gemacht und dann durch etwas höheres Erwärmen Sauerstoff daraus entwickelt. Die im Sauerstoff entwickelten Canalstrahlen riefen auf der Glaswand eine braune Fluorescenz hervor, bei der auch kein grünes Licht zu bemerken war und die der im Quecksilberdampf erregten am nächsten kam.

Natriumfreies Kaliglas, das von den Kathodenstrahlen zu blauer Fluorescenz erregt wird, fluorescirt auch mit schwachem blauem Licht in den in Wasserstoff erzeugten Canalstrahlen, dagegen nicht merklich in Canalstrahlen, die in Sauerstoff erzeugt sind.

Es würde voreilig sein, aus diesen Beobachtungen den Schluss zu ziehen, dass die in verschiedenen Gasen erzeugten Canalstrahlen selbst sehr verschieden sind. Denn zunächst ist offenbar die Absorption der Canalstrahlen in den verschiedenen Gasen sehr verschieden und in dem einen können andere Canalstrahlen absorbirt werden als im anderen. Dann ist es nicht unmöglich, dass chemische Wirkungen unter Beteiligung des Gasinhaltes der Röhre bei den Fluorescenzwirkungen mitspielen, die dann natürlich in verschiedenen Gasen verschieden ausfallen können.

Diese Versuche bedürfen noch der Ausdehnung und Ergänzung.

§ 3. **Die elektrostatische Ablenkung der Canalstrahlen.**

In meiner letzten Arbeit über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen habe ich Beobachtungen der magnetischen Ablenkung der Canalstrahlen mitgeteilt, deren Ergebnis war, dass auch bei constanter Spannung zwischen Anode und Kathode der Entladungsröhre eine ausserordentlich verschiedene Ablenkung der Canalstrahlen im magnetischen Felde erfolgte. Die Fluorescenz des Glases, welche von den Canalstrahlen erregt wird, wurde dabei ganz auseinander gezogen, während ein Maximum der Helligkeit des Fluorescenzlichtes deutlich unterscheidbar blieb und einer Ablenkung von bestimmter Grösse entsprach. Es zeigte sich ferner, dass die Fluorescenz des Glases mehr von den magnetisch ablenkbaren, während die die des Gases vorzugsweise von wenig ablenkbaren erregt wurde. Dabei blieb ein centrales Bündel von Strahlen zurück, das keine beobachtbare magnetische Ablenkung zeigte.

In Verbindung mit gleichzeitigen Messungen der Elektrodenspannung und des Verhältnisses der von den Canalstrahlen hervorgerufenen Erwärmung zu der von ihnen transportirten Elektricitätsmenge ergeben sich ausserordentlich verschiedene Werte des Verhältnisses von Masse zu Ladung, die in keinem Zusammenhang mit sonst bekannten Zahlen für diese Grösse standen.

Aus diesen Beobachtungen ging hervor, dass die positiven Elektronen bei der Entladung wahrscheinlich durch Abspaltung sehr verschiedener Mengen negativer Ionen zu einem so verschiedenen Verhältnis von Masse zu Ladung gebracht werden. Es blieb dabei noch die Möglichkeit offen, dass die positiven Elektronen auf ihrem Wege durch das Gas wieder negative Ionen aufnehmen und das erwähnte Verhältnis wieder vergrössern könnten.

Aufschluss über diese Frage war nun am besten durch Beobachtung der Elektrodenspannung in Verbindung mit der elektrostatischen Ablenkung zu erwarten.

Wenn auf ein elektrisches Teilchen von der Masse m und der Ladung e senkrecht zur Bewegungsrichtung eine elektrische Kraft F wirkt, so wird, nachdem das Teilchen mit der Ge-

schwindigkeit v_0 die Strecke x zurückgelegt hat, eine rechtwinklige Ablenkung

$$y = \frac{F e x^2}{2 v_0^2 m}$$

eintreten. Ist das Teilchen von einer Potentialdifferenz V in Bewegung gesetzt, so ist

$$\frac{m}{2} v_0^2 = e V.$$

Hieraus folgt

$$\frac{F}{V} = \frac{4 y}{x^2}.$$

Bewegt sich das Teilchen auf der Strecke x im elektrostatischen Felde und nach dem Austritt aus diesem noch um die Strecke b weiter, so ist für x^2 zu setzen

$$x^2 + 2 b x, \quad \text{also} \quad \frac{F}{V} = \frac{4 y}{x^2 + 2 b x}.$$

Die zur Untersuchung benutzte Röhre zeigt beistehende Skizze (Fig. 5). Die Anode A besteht aus einem Aluminiumscheibchen, die Kathode K aus einer Kupferscheibe, deren Rand dicht an die Innenwand der 3 cm weiten Röhre anliegt. Sie hat in der Mitte eine Oeffnung von 2 mm Durchmesser. Unmittelbar hinter der Kathode verengert sich die Röhre auf 1 cm Weite und hier sind zwei 5 cm lange parallele Aluminiumstreifen a, deren Abstand $l = 5$ mm beträgt, eingeschmolzen. Hinter diesen Streifen erweitert sich die Röhre wieder zu ihrem früheren Durchmesser. Der Abstand b der Enden der Aluminiumstreifen von der Bodenwand der Röhre beträgt 5 cm.

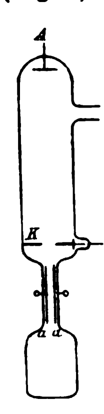


Fig. 5.

Nennen wir V_1 die Potentialdifferenz der beiden Streifen a, so ist $V_1 = F l$ und wir haben

$$\frac{V_1}{V} = \frac{4 y l}{x^2 + 2 b x} = 0{,}0267 \, . y \text{ cm}.$$

Die Spannung zwischen Anode und Kathode wurde mit einem Siemens'schen Spannungsmesser nach W. Thomson (bis 15000 Volt) gemessen. Die Spannung der Aluminiumstreifen a für die elektrostatische Ablenkung wurde für niedrigere Spannungen einem Hochspannungsaccumulator, für höhere einem

Schuckert'schen Hochspannungsdynamo (bis 4000 Volt) entnommen.

Die Beobachtung ergab zunächst das schon früher von mir festgestellte, dem Verhalten bei der magnetischen Ablenkung analoge Ergebnis einer ganz ungleichmässigen elektrostatischen Ablenkung.

Und zwar konnte festgestellt werden, dass die Strahlen, deren Ablenkung nicht mit Sicherheit zu beobachten war, auf dem Glase eine mehr bräunliche, die abgelenkten eine mehr grünliche Fluorescenz hervorriefen.

Unter den abgelenkten wurde das Maximum der Fluorescenz um ca. 1 cm abgelenkt für

$$V_1 = 200 \text{ Volt}, \quad V = 8000 \text{ Volt}$$

und für

$$V_1 = 400 \text{ Volt}, \quad V = 12000 \text{ Volt},$$

woraus sich

$$\frac{V_1}{V} = 0{,}025 \text{ bez. } 0{,}033 \text{ ergiebt.}$$

Es stimmt dies mit der aus $y = 1$ cm folgenden Zahl

$$0{,}0267$$

besser überein als man nach der Unsicherheit der Beobachtungen erwarten sollte.

Die bräunliche Fluorescenz wurde bei $V = 15000$ Volt $V_1 = 3500$ Volt nicht merklich abgelenkt. Setzen wir $y = 0{,}2$ cm, so haben wir:

$$\frac{V_1}{V} = 0{,}23, \quad \text{während} \quad \frac{4\,y\,l}{x^2 + 2\,b\,x} = 0{,}0053 \text{ folgt.}$$

Die einzige Deutung dieses Ergebnisses ist die, dass die wenig ablenkbaren Strahlen zuerst ein kleineres Verhältnis von Masse zu Ladung besessen und dann auf ihrem Wege wieder negative Elektronen aufgenommen haben. Dann muss natürlich die elektrostatische Ablenkung zu klein ausfallen. Wollte man dagegen annehmen, dass nicht alle Canalstrahlen von dem ganzen Potentialgefälle zwischen Anode und Kathode angetrieben werden, so müssten diese eine stärkere elektrostatische Ablenkung zeigen als die am meisten abgelenkten.

§ 4. Beschleunigung der Canalstrahlen.

Hr. Des Coudres[1]) hat zuerst gezeigt, dass Kathodenstrahlen, die aus einem Lenard'schen Fenster herausgelassen werden, durch elektrische Kräfte beschleunigt oder verzögert werden können. Dann hat Hr. Kaufmann[2]) eine Anordnung benutzt, um die Kathodenstrahlen in der Röhre selbst zu beschleunigen oder zu verzögern.

Eine ähnliche Vorrichtung habe ich angewandt, um auch die Canalstrahlen in ihrer Geschwindigkeit zu ändern.

Eine Kupferelektrode K (Fig. 6) hatte eine Durchbohrung von 2 mm Durchmesser. Ihr stand ein unten geschlossener Kupfercylinder C gegenüber, dessen Bodenfläche ebenfalls eine Durchbohrung von 2 mm Durchmesser hatte. Der Abstand der Elektrode von dem Kupfercylinder betrug 1 mm. Auf der anderen Seite war der Kupfercylinder offen. Er konnt durch einen nach aussen führenden Draht auf eine hohe Spannung gebracht werden. Die Kupferelektrode war zur Erde abgeleitet. Wurde nun die Entladung durchgeleitet, während sie Kathode war, so traten die Canalstrahlen durch die beiden Oeffnungen ein und erregten auf der Glaswand Fluorescenzlicht. Wurde nun mittels einer Hochspannungsmaschine der Kupfercylinder auf ein Potential von — 3800 Volt geladen, so wurde das Fluorescenzlicht merklich heller, bei einem Potential von + 3800 Volt dunkler, ein Resultat, das aus den sonstigen Eigenschaften der Canalstrahlen vorauszusehen war.

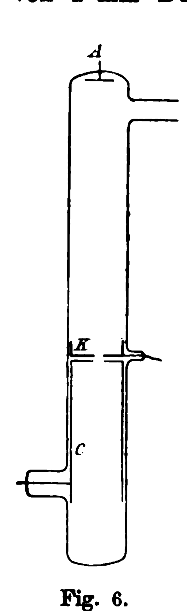


Fig. 6.

§ 5. Gleichzeitige magnetische und elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen.

Die ungleichmässige elektrostatische Ablenkung bei constanter Spannung hatte die Schlussfolgerung bedingt, dass das

---

1) Th. Des Coudres, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 8. p. 17. 1898.

2) W. Kaufmann, Wied. Ann. 65. p. 431. 1898.

Verhältnis von Masse zu Ladung bei den Canalstrahlen nicht dauernd dasselbe, sondern auf ihrem Wege Veränderungen unterworfen sei und zwar in dem Sinne, dass bei einem Teil der Strahlen sich dieses Verhältnis vergrössert. Die Verschiedenheit der von den Canalstrahlen auf dem Glase bei verschiedener Gasfüllung erregten Fluorescenz liess es ausserdem als möglich erscheinen, dass sich doch auch Unterschiede im Verhältnis von Masse zu Ladung bei verschiedener Gasfüllung zeigten.

Das einzige Mittel, um bei einem Gemisch von Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit und verschiedenen Werten des Verhältnisses von Masse zu Ladung die einzelnen Werte zu messen, ist die Beobachtung der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung.

Recht bequem für diesen Zweck ist die Anordnung von Kaufmann[1]), die elektrostatische Ablenkung senkrecht auf der magnetischen erfolgen zu lassen.

Die elektrostatische Ablenkung ist, wie wir eben gesehen haben:

$$y_e = \frac{V_1}{l} \frac{(x_e^2 + 2\,b\,x_e)}{2\,v_0^2} \frac{e}{m}.$$

Erfolgt die magnetische Ablenkung im homogenen Felde von der Stärke H, so ist sie auf der Strecke x_m

$$y_m = \tfrac{1}{2} \frac{x_m^2\,H}{v_0} \frac{e}{m}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{y_m}{y_e} = \frac{x_m^2\,H\,l}{(x_e^2 + 2\,b\,x_e)\,V_1} v_0$$

und

$$\frac{e}{m} = \frac{2\,y_m^2\,V_1\,(x_e^2 + 2\,b\,x_e)}{y_e\,l\,H^2\,x_m^4},$$

$$v_0 = \frac{y_m}{y_e} \frac{(x_e^2 + 2\,b\,x_e)\,V_1}{x_m^2\,H\,l}.$$

Wenn in den Strahlen das Verhältnis m/e und die Geschwindigkeit v_0 sich stetig ändern, so muss bei gleichzeitiger magnetischer und elektrostatischer Ablenkung der Fluorescenzfleck der Strahlen in eine stetige Curve auseinandergezogen werden.

Sind sowohl y_m als auch y_e von Null verschieden, so muss

1) W. Kaufmann, K. Ges. der Wiss. z. Göttingen, 8. Nov. 1901.

diese Curve bei constanten Werten von v_0 in eine gerade Linie, bei constanten Werten von m/e in eine Parabel übergehen.

Für diese Beobachtungen diente die Röhre Fig. 7. *K* ist ein Eisencylinder von 3 cm Länge mit einer Durchbohrung von 2 mm. *a*, *a* sind Aluminiumstreifen von 6 cm Länge und 5 mm Breite in einem Abstand von 5,5 mm. Die Endfläche der Glasröhre war möglichst eben und in einer Entfernung von 5 cm von den Enden der Streifen *a*. Die Röhre wurde in die früher beschriebene eiserne Schutzhülle geschoben und die Polschuhe des Elektromagneten so gewählt, dass das Feld möglichst homogen war, was mit Hülfe einer Wismutspirale geprüft wurde. Die magnetischen Kraftlinien ebenso wie die elektrischen bei Ladung der Streifen *a* liefen horizontal.

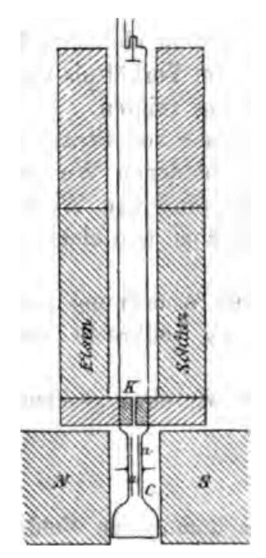


Fig. 7.

Daher erfolgte die elektrostatische Ablenkung horizontal, die magnetische vertical. Gegen die ebene Endfläche der Röhre, deren Durchmesser 5 cm betrug, wurde eine Glasplatte gelegt, auf der durch schwarze Seidenfäden in Abständen von 2 mm ein Coordinatennetz ausgespannt war. Jeder fünfte Faden war doppelt genommen, sodass auch im Dunkeln bei schwacher Fluorescenz die Lage des von den Canalstrahlen erzeugten Streifens auf dem Coordinatenetz sichtbar war.

Besondere Sorgfalt wurde dann auf die Herstellung reiner Gase zur Füllung verwendet.

Bei dem zuerst verwandten Wasserstoff wurde der Fluorescenzfleck bei einer Spannung von 30000 Volt in einen ziemlich geraden, gegen die Horizontale geneigten, Streifen ausgezogen, wenn das magnetische Feld 600 C.G.S., die elektrische Potentialdifferenz 400 Volt betrug.[1])

1) Es zeigte sich auch eine äusserst schwache Fluorescenz von Strahlen, die sehr wenig nach der entgegengesetzten Seite abgelenkt wurden, wegen des grossen Verhältnisses von Masse zu Ladung aber keine Kathodenstrahlen sein können.

Für die noch sichtbaren Enden betrug

$$y_m = 2{,}2\,\text{cm},$$

$$y_e = 1{,}2\,\text{cm}.$$

Aus der geradlinigen Ablenkung folgt zunächst, dass der Wert von v_0 für alle überhaupt abgelenkten Strahlen annähernd constant ist. Dagegen muss m/e variabel sein und zwar muss es um so grösser sein, je kleiner y_m.

Der centrale Fluorescenzfleck, der gewöhnlich eine etwas gelblichere Farbe hat, und von den Strahlen herrührt, die auch das Gas am stärksten zur Fluorescenz erregen, wird weder magnetisch noch elektrostatisch nennenswert abgelenkt. Die geringen vorhandenen Ablenkungen sind nicht mit Sicherheit messbar. Sie sind übrigens erst bei sehr viel stärkeren Feldern wahrzunehmen, bei einem magnetischen Feld von 2000 C.G.S., bei einer elektrostatischen Spannungsdifferenz von 800 Volt. Bei einem so starken magnetischen Felde werden die am meisten ablenkbaren Canalstrahlen direct senkrecht zu ihrer ursprünglichen Fortpflanzungsrichtung gestellt. Der Fluorescenzstreif zieht sich dann über die ganze Glaswand der Erweiterung der Röhre bis zur Verengerung C hin.

Aus den obigen Zahlen folgt für die am meisten ablenkbaren Strahlen

$$\frac{e}{m} = 7545$$

bei einer Spannung von 30000 Volt.

Die Geschwindigkeit ergiebt sich für diese Strahlen

$$v_0 = 1{,}5 \,.\, 10^8\ \text{cm/sec}.$$

In meiner letzten Arbeit hatte ich für die am meisten ablenkbaren Strahlen in Wasserstoff gefunden

$$\frac{e}{m} = 36000$$

bei einer Spannung von 9000 Volt.

Der Wert von e/m für Wasserstoff, wie er aus den Messungen der elektrolytischen Abscheidung folgt, ist rund 10000.

Ein Wasserstoffion erhält von einem Felde, dessen Spannungsdifferenz $V = 30000$ Volt beträgt, eine Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2\,V\frac{e}{m}} = \sqrt{6\,.\,10^{16}} = 2{,}4\,.\,10^{8}\,.$$

Die aus der elektrostatischen und magnetischen Ablenkung gefundenen Zahlen für e/m sind erheblich kleiner als die früher bei niedrigerer Spannung beobachteten. Die ersteren kommen nahe an den für das Wasserstoffion geltenden Wert heran. Auch die Werte der Geschwindigkeiten stimmen in der Grössenordnung überein. Erinnern wir uns an die Zahlen, durch welche Entladungsspannung und elektrostatische Ablenkung miteinander verglichen wurden und dass die am meisten abgelenkten eine so grosse Ablenkung besassen, als einem unverändert weiterfliegenden Teilchen entsprach. Hierdurch könnte man leicht zu der Vermutung geführt werden, dass die Canalstrahlen die Wasserstoffionen selbst sind, die sich auf ihrer Bahn zum Teil wieder neutralisiren und nur in den am meisten ablenkbaren unverändert geblieben sind.

Obwohl nun auch die Verschiedenheiten in der erregten Fluorescenz auf Einfluss der chemischen Natur des Gases hinweisen, ist doch die Annahme, dass die Canalstrahlen die Gasionen selbst sind, zunächst nicht begründet.

Erstens sind die Beobachtungen der am meisten abgelenkten Strahlen insofern unsicher, als die Grenze immer ziemlich verwaschen ist und natürlich immer noch die Möglichkeit vorliegt, dass noch ablenkbarere Strahlen vorhanden sind, die sich der Wahrnehmung entziehen. Vor allem müsste dann aber bei verschiedener Gasfüllung für die Grenzstrahlen wenigstens annähernd das Moleculargewicht der Gase herauskommen. Dies ist aber durchaus nicht der Fall.

Bei Füllung mit Luft war die grösste elektrostatische Ablenkung wie bei Wasserstoff 1,2 mm. Die grösste magnetische bei einem Felde von 600 C.G.S. 1,5 mm bei 45000 Volt.

Hieraus würde

$$\frac{e}{m} = 3570$$

folgen.

Bei Luft war der Fluorescenzstreif nicht ganz geradlinig, sondern in eine Curve auseinandergezogen, deren concave Seite

nach der Richtung der elektrostatischen Ablenkungen zu lag. Es ist hier also v_0 nicht constant, sondern wird mit zunehmender Ablenkung etwas kleiner.

Bei der Füllung mit reinem Sauerstoff aus Kaliumpermanganat erhielt ich wieder einen geraden Streifen, und zwar war das Maximum der Ablenkung für

$$H = 600 \text{ C.G.S.} \qquad y_m = 2{,}5,$$
$$V_1 = 400 \text{ Volt} \qquad y_e = 1{,}2,$$
$$H = 300 \text{ C.G.S.} \qquad y_m = 1{,}1,$$
$$y_e = 1{,}2.$$

Hieraus ergiebt sich

$$\frac{e}{m} = 9800$$

und

$$= 7500,$$

Werte, die wieder mit den für Wasserstoff gefundenen übereinstimmen.

Allerdings war die Fluorescenz der stärker ablenkbaren schon in Luft viel schwächer als in Wasserstoff. Bei Sauerstoff war sie noch schwächer und nur im ganz verdunkelten Zimmer beobachtbar.

Die Möglichkeit, dass immer noch Wasserstoffreste sich in den Röhren befunden haben mögen, welche Veranlassung zu diesen stärker ablenkbaren Canalstrahlen geben, ist nicht mit Sicherheit auszuschliessen. Ich habe zwar alle mögliche Sorgfalt auf Austrocknen verwandt, die Phosphorsäuregefässe während der Entladung durch Barometerverschlüsse ausgeschaltet, damit nicht etwa Spuren der sich zu diesen Gefässen fortsetzenden Entladung dort Zersetzung des mit der Phosphorsäure verbundenen Wassers vornehmen konnten; ob aber nicht schliesslich doch geringe Mengen Wasserstoff übrig bleiben, ist schwer festzustellen.

Eine Weiterführung dieser Versuche unter Anwendung sehr reiner Gase ist für die Klarstellung dieser Verhältnisse ebenso wie für die der Fluorescenzfarben erforderlich.

Mit Sicherheit lässt sich dagegen die Schlussfolgerung ziehen, dass die geringe Ablenkbarkeit eines Teiles der Canalstrahlen auf Aenderung des Verhältnisses von Masse zu Ladung, die sie auf ihrem Wege erleiden, zurückzuführen ist.

Damit ist es dann aber auch sichergestellt, dass ein Teil der Canalstrahlen, wenn nicht alle, aus dem Gasinhalt der Röhre stammen. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass im äussersten Vacuum die Canalstrahlen fehlen.

Nun sind in einer Röhre von 200 ccm Rauminhalt bei einem Druck von 0,01 mm

$$3{,}4.10^{-6} \text{ gr Luft}$$

enthalten.

Nehmen wir nun selbst den grössten Wert von $e/m = 10\,000$ an, so würde bei einem Strom von 10^{-4} Amp.

$$m = 10^{-10} \text{ gr pro sec}$$

die in den Canalstrahlen transportirte Masse sein, wenn diese 10 Proc. des Stromes ausmachen.

In Wirklichkeit wird sie noch erheblich grösser sein, weil für den grössten Teil e/m viel kleiner ist.

In 10 Stunden würde aber nach dieser Berechnung die von den Canalstrahlen transportirte Masse

$$3{,}6.10^{-6}$$

sein, also den gesamten Gasinhalt übertreffen.

Da nun Entladungsröhren unter Umständen sehr viel länger betrieben werden, so müssen die Canalstrahlen sich immer wieder zu neutralem Gas regeneriren und es wird ein fortwährender Kreislauf während der Entladung stattfinden.

Würzburg, Physik. Institut, März 1902.

(Eingegangen 27. März 1902.)

---

3. *Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. Beitrag zur Theorie der Lösungen; von J. Traube.*

1. Geschichtliches.

Nach den Anschauungen von Andrews ist die kritische Temperatur die Grenztemperatur, oberhalb deren ein Stoff nur im gasförmigen Zustande fortbestehen kann. Es ist die Temperatur, bei welcher Flüssigkeit und Gas gleiche Dichte erlangen. Ob bei der kritischen Temperatur Gas- und Flüssigkeitszustand nebeneinander bestehen, oder ob die Materie sich in einem besonderen Zwischenzustande befindet, lässt Andrews unentschieden.

Mit dieser einfachen Auffassung von Andrews standen anscheinend gewisse Versuche im Widerspruch, welche Ramsay[1]) im Jahre 1880 anstellte.

Der interessanteste dieser Versuche ist der folgende.

Zwei geschlossene cylindrische Röhrchen sind in ihrer Längsrichtung durch eine enge Röhre miteinander verbunden. Die Röhren sind vertical gestellt, und die *untere* ist zum Teil angefüllt mit Flüssigkeiten, wie Methylformiat, Schwefelkohlenstoff etc. Das Röhrensystem wird gleichmässig erhitzt, einige Grade bis über die Temperatur hinaus, bei welcher der Meniscus verschwindet. Kühlt man alsdann ab, so erfolgt eine teilweise Condensation nur dann in dem *oberen* Cylinder, wenn die Erhitzung oberhalb der kritischen Temperatur längere Zeit, etwa eine halbe Stunde lang, stattgefunden hatte, oder die kritische Temperatur erheblich überschritten war. Anderenfalls beobachtet man eine Ansammlung von Flüssigkeit nur in dem unteren Behälter. Diesem Befunde entsprechend, wurden bei scheinbarer Homogenität oberhalb der kritischen Temperatur Verschiedenheiten der Lichtbrechung festgestellt.

---

1) W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30. p. 323. 1880; 31. p. 194. 1880/1881.

Ramsay weist ferner hin auf die Nebelbildung, sowie auf die Streifen- und Schlierenbildung, welche nach Verschwinden des Meniscus eintritt und für einen Diffusionsvorgang oberhalb der kritischen Temperatur zu sprechen scheint. Für einen solchen Diffusionsvorgang sprach auch ein Versuch, welcher in Anlehnung an ähnliche von Hannay und Hogarth[1]) ausgeführte Versuche angestellt wurden. Wenn man eine mit Eosin gefärbte Flüssigkeit oberhalb der kritischen Temperatur erhitzte, so trat die für die Lösung von Eosin in einer Flüssigkeit so charakteristische Fluorescenz im Dampfraume erst allmählich ein, entsprechend der zunehmenden Diffusion.

Ramsay führte diesen Diffusionsvorgang auf eine Hypothese zurück, welche von de Heen[2]) bereits im Jahre 1879 ausgesprochen war.

Die Flüssigkeitsteilchen bestehen aus complexen Molecülen, die der Gase meist aus einfachen. Je nach der Menge Flüssigkeit, die man in das Rohr eingefüllt hatte, kann nun der Fall eintreten, dass sich in dem auf die kritische Temperatur und darüber erhitzten Röhrchen nur Gasteilchen, oder nur Flüssigkeitsteilchen, oder eine Mischung beider vorfindet. Die allmählichen Diffusionsvorgänge wären hiernach auf eine zunehmende Dissociation der associirten Flüssigkeitsteilchen zurückzuführen.

Es ist bekannt, dass Ramsay infolge seiner späteren Arbeiten mit Young und Shields diese Hypothese in seiner Allgemeinheit nicht mehr aufrecht erhielt.

Jamin[3]) stellt sich im Jahre 1883 auf einen ähnlichen Standpunkt, wie Ramsay. Er hält gleich Ramsay die kritische Temperatur für eine Temperatur gleicher Dichte der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes, folgert aber aus gewissen Versuchen von Cailletet und Colardeau, sowie aus der Schlierenbildung nach Verschwinden des Meniscus, dass auch oberhalb dieser Temperatur ein Diffusionsvorgang stattfinden müsse.

1) J. B. Hannay u. J. Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30.** p. 179 u. 478. 1880.

2) Nach privaten Mitteilungen in den Bull. de l'Acad. Belg. 6. Mai 1879.

3) I. Jamin, Compt. rend. **96.** p. 1448. 1883.

Cailletet und Colardeau zeigen[1]), dass beim Erhitzen einer Lösung von Jod in Kohlensäure auf die Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet, der Dampfraum zunächst völlig farblos bleibt, sofern man die Temperatur nicht zu hoch steigert.[2]) Das Absorptionsspectrum entspricht demjenigen einer Auflösung von Jod in flüssiger Kohlensäure.

In einem U-Rohre befindet sich unten etwas Schwefelsäure, und darüber in dem einen Schenkel flüssige Kohlensäure. Beim Erhitzen über die kritische Temperatur gelingt es nicht, selbst wenn man dieselbe um mehrere Grade überschreitet, den Niveauunterschied der Schwefelsäure völlig zum Verschwinden zu bringen — ein Beweis, dass die Dichte der Kohlensäure in beiden Schenkeln verschieden sein muss.

Cailletet und Colardeau füllten ferner ein Rohr mit wachsenden Mengen von Kohlensäure, und bestimmten die Maximalspannungen des Dampfes unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur in der Abhängigkeit von der Temperatur. Sie fanden, dass der Verlauf der Curven oberhalb 31° abhing von der Menge Kohlensäure, welche sich im Rohre befand, und sich um so mehr der Curve der maximalen Dampfspannung unterhalb 31° näherte, je grösser die Kohlensäuremenge im Rohre war. Nach der Theorie von Andrews müsste die Dampfspannungscurve oberhalb der kritischen Temperatur unabhängig sein von der Menge der flüssigen Kohlensäure und stets in demselben Punkte der Anfangscurve einsetzen. Ist dagegen die Substanz in der Röhre oberhalb jener Temperatur nicht homogen, sondern findet, um einen Ausdruck de Heen's zu gebrauchen, eine fortgesetzte „innere Verdampfung" statt, dann bleibt der Dampf bis zum vollständigen Verschwinden der Flüssigkeitsmolecüle gesättigt, und der Richtungswechsel der Curve für tiefere Temperaturen tritt in einem um so höheren Temperaturpunkte ein, je grösser die Flüssigkeitsmenge im Rohre war.

Cailletet und Colardeau schliessen aus ihren Versuchen, dass die Flüssigkeit bei der Temperatur, welche dem

1) L. Cailletet u. E. Colardeau, Ann. de Chim. et Phys. (6) 18. p. 269. 1889.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 282. 1901. Hagenbach beobachtete ein gleiches bei Lösungen von Jodsalzen in schwefliger Säure.

hwinden des Meniscus entspricht, noch nicht völlig ver-
ft ist; dass die Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem
pfe bei dieser Temperatur verschieden sei, und sie defi-
n diese Temperatur als diejenige Temperatur, bei welcher
ssigkeits- und Gasteilchen die Fähigkeit erlangen, sich in
en Verhältnissen ineinander zu lösen.

Es ist um so bemerkenswerter, dass Cailletet sich im ahre 1889 auf diesen Standpunkt stellt, als er es war, welcher m Jahre 1886 in einer gemeinsam mit Mathias[1]) ausgeführten Arbeit durch Bestimmung der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf (Kohlensäure, Aethylen etc.) gezeigt hatte, dass die Curven, welche den Dichten von Flüssigkeit und Dampf in der Abhängigkeit von der Temperatur entsprechen, sich — scheinbar — im kritischen Punkte schneiden.

Battelli[2]) erhitzte in einem Apparate, welcher aus zwei durch ein enges Rohr Uförmig verbundenen Glasbehältern bestand, Aether bis über die kritische Temperatur. Fand sich der Aether beim Erhitzen nur in dem einen der beiden Behälter, so condensirte derselbe sich auch beim Abkühlen auf die kritische Temperatur wieder in demselben Behälter, sofern nicht eine längere Zeit über die kritische Temperatur erhitzt, oder die kritische Temperatur um eine grössere Anzahl Grade überschritten war. Dieser dem Versuche von Ramsay analoge Versuch wurde später mit gleichem Erfolge im einfachen U-Rohre von de Heen wiederholt.

Da Battelli auch die wesentlichsten Versuche von Cailletet und Colardeau bestätigt fand, so gelangte er zu ähnlichen Folgerungen und führte den Diffusionsvorgang oberhalb der kritischen Temperatur, wie Ramsay auf einen Zerfall complexer in einfache Molecüle zurück.

Ph. A. Guye[3]) beschrieb unter anderem die folgenden bemerkenswerten Versuche:

Guye erhitzt in einem geraden geschlossenen Rohre Kohlensäure über die kritische Temperatur und kühlt nach mehrmaligem Umwenden des Rohres dasselbe ab, bis der

1) L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de Phys. (II) 5. p. 549. 1886.
2) A. Battelli, Ann. de Chim. et Phys. (6) 29. p. 400. 1893.
3) Ph. A. Guye, Compt. rend. 116. p. 1289. 1893.

Meniscus erscheint. Der Stand der Flüssigkeit (l'état final) wird alsdann bestimmt.

Wird nun andererseits in demselben Rohre dieselbe Flüssigkeit von 20° allmählich auf 31° erhitzt, ohne dass man das Rohr bewegt, so ist der Stand der Flüssigkeit ein anderer. Der Unterschied von dem Endzustande ist derart, dass die Flüssigkeit dichter, der Dampf weniger dicht erscheint, und kann mehrere Centimeter betragen. Dieser Unterschied ist bis mehrere Grade *unterhalb* der kritischen Temperatur noch nachweisbar. Bei genauer Einhaltung der Temperatur ändert sich das Flüssigkeitsniveau mit der Zeit und scheint nach längerer Zeit (mehr als einer Woche) dem Niveau, welches dem Endzustande entspricht, zuzustreben.

Die grössten Verdienste zur Entscheidung der vorliegenden Frage haben sich unzweifelhaft die Herren de Heen[1]) und Dwelshauvers-Dery[2]) in Lüttich erworben.

de Heen geht von folgenden Betrachtungen aus:

Wenn man zwei Röhren so weit mit einer Flüssigkeit, wie Kohlensäure, füllt, dass bei der kritischen Temperatur der Meniscus bei der einen Röhre am oberen, bei der anderen am unteren Ende der Röhre verschwindet, so wird dem gesättigten Dampfe in der Röhre im ersteren Falle *bei demselben Drucke*[3]) eine wesentlich grössere Dichte zukommen, als im letzteren. Bei mittleren Füllungen der Röhren mit Flüssigkeit wird die Dichte des Dampfes die verschiedensten Werte annehmen, welche innerhalb jener Grenzdichten liegen.

Diese Betrachtung führt de Heen zu dem Schlusse, dass die übliche Auffassung falsch sei, wonach nur *eine* kritische Dichte bestehe, dass es vielmehr bei der kritischen Temperatur

---

1) P. de Heen, Bull. de l'Acad. Belg. (3) **24.** p. 96. 1892; La Chaleur, Lüttich, bei Charles Desoer, p. 266 ff. 1894; Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase, Nr. 7, 8 u. 9. p. 1. 1898; Les Légendes du point critique, Lüttich, bei La Meuse, 1901; ebenso l. c. Les derniers Mésaventures du point critique. 1901; P. de Heen u. F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. de l'Acad. Belg. (3) **28.** p. 46. 1894.

2) F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **30.** p. 570. 1895; **31.** p. 277. 1896.

3) P. de Heen, Bull. de l'Acad. Belg. (3) **24.** p. 268. 1892.

unendlich viele kritische Dichten gäbe, von denen drei Dichten besonders charakteristisch seien. Die experimentelle Bestimmung der Dichten in einem Rohre, in welchem der Meniscus 1. am unteren, 2. am oberen Rohrende verschwand, führten für flüssige Kohlensäure zu dem Verhältnis der Dichten 1 : 2,16.

De Heen[1]) weist ferner nach, dass man bei der Interpretation der Isothermen Amagat's u. a. für den kritischen Punkt sehr willkürlich vorgegangen ist.

Aus den Isothermen Amagat's für Kohlensäure und Aether berechnet de Heen für den kritischen Punkt als Verhältnis der Dichten von gesättigtem Dampfe und Flüssigkeit 1 : 2,17 bez. 1 : 1,98.

Am bemerkenswertesten sind die experimentellen Ergebnisse, zu denen die gemeinsam mit Dwelshauvers-Dery ausgeführten Dichtebestimmungen der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen[2]) geführt haben.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus zwei in einem Temperaturbade befindlichen Cylindern, die durch einen Hahn in und ausser Verbindung gebracht werden können, und die andererseits durch Tauchkolben geschlossen werden, deren Verschiebung mit Hülfe einer Schraubvorrichtung eine beliebige Veränderung der Volumina der beiden Cylinder unter Constanthaltung des Gesamtvolumens beider gestattete. Die weiteren Einrichtungen sind so getroffen, dass man das Volumen der beiden Cylinder bei jeder Stellung der Kolben genau bestimmen kann, und ebenso die Flüssigkeits- oder Dampfmenge, welche sich nach Schliessen des Verbindungshahnes in jedem der Cylinder befindet, getrennt feststellen kann.

Die Kolben werden nun so eingestellt, dass es für verschiedene Temperaturen unterhalb der kritischen möglich war, die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe gesondert zu bestimmen. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes sorgten die Beobachter durch wiederholtes Oeffnen des Verbindungshahnes für einen Ausgleich von Druck und Temperatur, und bestimmten die Dichten im unteren und oberen Behälter.

1) P. de Heen, Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase, l. c. p. 2.
2) l. c. p. 4.

Aus den Tabellen de Heen's seien einige Zahlen (aus 3 Versuchsreihen mit Kohlensäure) wiedergegeben:

Temperatur in C.°	Dichte, Flüss.	Dampf	Dichte, Flüss.	Dampf	Dichte, Flüss.	Dampf
10	0,865	0,133	0,865	0,133	0,865	0,133
14	0,840	0,155	0,835	0,155	0,835	0,160
22	0,755	0,215	0,768	0,219	0,755	0,233
28	0,540	0,268	0,680	0,280	0,662	0,290
30	0,408	0,288	0,602	0,300	0,630	0,310
31,4	**0,390**	**0,300**	0,482	**0,320**	**0,605**	**0,320**
40	0,370	0,310	0,430	0,350	0,500	0,388
50	0,345	0,315	0,410	0,370	0,440	0,412
	Mittlere Dichte		Mittlere Dichte		Mittlere Dichte	
60	0,325		0,385		0,430	

Die Ergebnisse dieser Versuche sind sehr bemerkenswert. Während bei 10° das Verhältnis der Dichten von Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe durchaus constant ist, zeigen sich schon bei etwas höheren Temperaturen merkliche Abweichungen, die einige Grade *unterhalb* der kritischen Temperatur so erheblich werden, dass man hier *für dieselbe Temperatur die Existenz verschiedener Dichten sowohl der Flüssigkeit wie des gesättigten Dampfes annehmen muss.* Die Unabhängigkeit der Dichte und maximalen Spannung der gesättigten Dämpfe von der Menge der Flüssigkeit ist hier nicht mehr vorhanden.[1])

Bei der kritischen Temperatur können Dampf und Flüssigkeit sehr verschiedene Dichten haben. Die mittleren Grenzdichten entsprechen den Röhren, die ausschliesslich Dampf und ausschliesslich Flüssigkeit enthalten. Diese Grenzdichten berechnen sich auch auf diesem Wege = 1 : 2,15, sodass man annähernd die kritische Dichte der Flüssigkeit doppelt so gross als die kritische Dichte des Dampfes annehmen kann.

Auch noch *oberhalb* der kritischen Temperatur zeigen sich dieselben Unterschiede, und erst gegen 60° wird im allgemeinen die Masse in allen Teilen der Röhren homogen.

De Heen und Dwelshauvers-Dery gelangen auf Grund dieser und anderer Versuche zu den folgenden Annahmen:

1) Vgl. auch O. Grimaldi, Rend. Acc. di Roma (5) **1.** p. 79. 1892; Beibl. **16.** p. 347. 1892.

Die kritische Temperatur ist eine *Umwandlungstemperatur* (température de transformation), bei welcher die *complexen* Flüssigkeitsmolecüle (les molécules liquidogéniques) sich in jedem Verhältnisse mit den *einfachen* Dampfmolecülen (molécules gazogéniques) mischen können. Der bereits unterhalb der kritischen Temperatur beginnende Zerfall der complexen Flüssigkeitsmolecüle dauert in Form einer „inneren Verdampfung" *oberhalb* der kritischen Temperatur in einer bestimmten Temperaturperiode fort, welche als: *Kritische Periode* bezeichnet wird und in welcher der Stoff sich im „pseudogasförmigen" Zustande befindet. Erst oberhalb einer zweiten, weit höher gelegenen charakteristischen Temperatur (température de dissociation physique) ist der Zerfall in Gasteilchen ein vollständiger. Graphisch ist der pseudogasförmige Zustand gekennzeichnet durch die bekannte Biegung der Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes.

Der Dampf enthält auch schon unterhalb der kritischen Temperatur Flüssigkeitsmolecüle, wie die Flüssigkeit Dampfmolecüle. Einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke entspricht ein bestimmtes Verhältnis von Flüssigkeits- zu Dampfmolecülen.

Oberhalb der kritischen Temperatur können sich Dampf- und Flüssigkeitsmolecüle in jedem Verhältnisse mischen.

In einem Rohre mit Flüssigkeit, welches ohne Schütteln eben über die kritische Temperatur erhitzt wurde, sind drei Zonen zu unterscheiden:

1. Eine untere, in welcher ein vorwiegend aus complexen Flüssigkeitsmolecülen bestehendes Fluidum sich befindet.

2. Eine obere, welche vorwiegend einfache Dampfmolecüle enthält und sich durch wesentlich geringere Dichte auszeichnet, als die untere.

3. Eine Uebergangszone, dort wo der Meniscus verschwunden ist; infolge von Diffusion besteht hier eine innige Mischung der beiden Molecülarten. Bei der Bewegung der Röhre von rechts nach links sieht man deutlich die beiden Grenzflächen dieser Zone. Auch ist für diese Zone die Breite des Nebelbandes charakteristisch, welches eintritt, bevor beim Abkühlen der Meniscus sichtbar wird.

Dieses Nebelband wird um so breiter, entsprechend der nahme des Diffusionsvorganges, je grösser die Temperaturhöhung war, um welche man die kritische Temperatur überhritten hatte; der Nebel erfüllt schliesslich die ganze Röhre, fern man das Rohr etwa 10° oberhalb der kritischen Tempetur mehrmals von oben nach unten umgewandt hatte.[1])

Es sei verwiesen auf die Versuche de Heen's[2]), welche igen, dass es unter bestimmten Bedingungen gelingt, eine lüssigkeit bei Temperaturen weit oberhalb der kritischen mperatur noch flüssig zu erhalten, und ebenso auf die Verche von Dwelshauvers-Dery[3]), welche in Ergänzung von uye's Beobachtungen zeigten, dass dieselbe Kohlensäureenge in demselben Rohre bei Temperaturen unterhalb der itischen sich in ganz verschiedener Weise ausdehnte oder *ntrahirte*, je nach der Art und Schnelligkeit des Erhitzens, indem r Stand der Flüssigkeit bei derselben Temperatur ein sehr rschiedener war.

Die wertvollste Ergänzung erfuhren die Arbeiten der geinnten Forscher durch die schönen Untersuchungen von alitzine[4]) sowie eine neuere Arbeit von A. Hagenbach.[5])

Galitzine's Versuche und Folgerungen stehen im vollmmensten Einklang mit de Heen's Arbeiten.

Nach zwei verschiedenen Methoden wurden für reinen ethyläther die Brechungsindices von Flüssigkeit und Dampf der Nähe der kritischen Temperatur bestimmt.

Dabei ergab sich, dass *unterhalb* der kritischen Temperatur ie Brechungsindices in den unteren und oberen Flüssigkeitshichten und ebenso in den Dampfschichten sich um 0,006 is 0,009 Einheiten unterschieden, während der maximale lessungsfehler nur 0,001 Einheiten beträgt.

---

1) F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 31. 277. 1896.

2) P. de Heen, Zeitschr. f. compr. u. flüss. Gase, l. c. p. 10f.

3) F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 30. 570. 1895.

4) B. Galitzine, Wied. Ann. 50. p. 521. 1893; Bull. Acad. des ciences, St. Petersburg 3. Nr. 2. p. 181. 1895 u. 11. Nr. 3 und B. Galitzine J. Wilip, Rapports du Congrès Internat. de Physique Paris 1. 668. 1900.

5) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 266. 1901.

Weitaus grösser sind sind die Unterschiede der Brechungsindices in den oberen und unteren Rohrteilen *oberhalb* der kritischen Temperatur (193,6°), vorausgesetzt, dass das Rohr nicht bewegt wird.

Es ist beim Erwärmen auf

193,95°	Δn = 0,057
194,80	0,036
196,63	0,029
198,89	0,018

Die Berechnung der Dichten mit Hülfe der Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = 0{,}3025$$

führt bei 194,06° zu einem Dichteunterschied von 35,5 auf 100 und beträgt bei 198,89° noch 14,2 auf 100.

Sobald mit Hülfe einer im Innern des Rohres angebrachten Rührvorrichtung für die Vermischung der Schichten gesorgt wurde, nahm der Brechungsindex in den verschiedenen Rohrteilen den gleichen Wert an.

Galitzine schliesst, dass bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes ein Stoff bei derselben Temperatur und demselben Drucke verschiedene Dichten besitzen kann. Die kritische Temperatur ist nicht als die Grenze für die Existenzfähigkeit des flüssigen Zustandes anzusehen.

Guye's Beobachtungen über die *zeitliche* Aenderung des Flüssigkeitsstandes in einem Rohre unterhalb der kritischen Temperatur werden von Galitzine bestätigt. Jene Aenderung erfolgte auch hier im Sinne einer allmählichen Dichteabnahme der Flüssigkeit und Dichtezunahme des gesättigten Dampfes. Die Flüssigkeitsdichte und die Dichte ihres gesättigten Dampfes werden somit *nicht* durch die Temperatur allein vollkommen bestimmt.

A. Hagenbach bestimmte in der Nähe der kritischen Temperatur im geschlossenen Rohre mit eingeschmolzenen Elektroden das elektrische Leitvermögen von Salzlösungen in schwefliger Säure. Dabei zeigte sich, dass oberhalb der kritischen Temperatur die Leitfähigkeit im Dampfraume weitaus geringer war, als im Flüssigkeitsraume. Die der Leitfähigkeit

entsprechenden Ausschläge des Galvanometers verhielten sich beispielsweise für eine bestimmte Lösung von Natriumbromid im Dampf- bez. Flüssigkeitsraume wie 12 : 126. Erst nach 1—2 Stunden langem Erhitzen auf eine um 1,5° höher als die kritisch gelegene Temperatur oder auch beim Umschütteln des Röhrchens wurden die Ausschläge constant.

2. Kritik der Versuche und Hypothesen.

Die im letzten Abschnitte beschriebenen Versuche haben, wie mir scheint, bei der Mehrzahl der Physiker und Chemiker nicht diejenige Beachtung gefunden, die sie verdienten. Allerdings hat sich eine kleine Zahl zum Teil namhafter Physiker mit jenen Arbeiten beschäftigt, und da deren Urteil die Ansichten de Heen's u. a. nicht zu rechtfertigen schien, so glaubte man sich wohl allgemein mit diesen Widerlegungen begnügen zu sollen.

Es seien erwähnt die Arbeiten von Villard[1]), Kuenen[2]), Kamerlingh-Onnes[3]) und von Hirsch.[4]) Auch Guye ist der Ansicht, dass die geschilderten Versuche in den Rahmen der älteren Anschauungen hineinpassten.

Zum Teil richten sich die erhobenen Einwände gegen die Versuche selbst, indem de Heen u. a. die nicht genügende Berücksichtigung verschiedener Fehlerquellen vorgeworfen wurde; zum Teil wird zwar die Richtigkeit der Versuche zugegeben, aber die Behauptung aufgestellt, dass keine neuen Hypothesen erforderlich seien.

Was die ersteren Einwände betrifft, so wurde geltend gemacht, dass die obigen Erscheinungen auf nicht genügende Reinheit der Substanzen, insbesondere Beimengungen kleiner Luftmengen, sowie auf Temperaturunterschiede in den verschiedenen Rohrteilen zurückzuführen seien.

---

1) P. Villard, Ann. de Chim. et Phys. (7) 10. p. 387. 1897.

2) J. P. Kuenen, Arch. Néerl. (2) 1. p. 22, 270, 274, 277, 331, 342. 1898 u. Comm. of the Lab. of Phys. Leiden, Heft 1, 4, 8, 11, 13, 17. 1898.

3) H. Kamerlingh-Onnes, K. Akad. Wetensch. Amsterdam, Afdeel von Naturk. 30. März p. 651. 1901 u. Comm. Nr. 68 from the Phys. Labor. Leiden, 18. Mai 1901.

4) R. von Hirsch, Ann. d. Phys. 1. p. 655. 1900.



Bereits Galitzine[1]) und de Heen[2]) haben gezeigt, dass derartige Einwände nicht berechtigt sind.

Dass beigemengte Luft und andere Unreinheiten nicht die Ursache der Dichteunterschiede sein können, hat Galitzine durch eingehende Versuche gezeigt, indem er den Einfluss kleiner absichtlich hinzugefügter Beimengungen verschiedener Stoffe auf die beobachteten Erscheinungen untersuchte. Auch wird mit Recht darauf hingewiesen, dass die Füllung eines Rohres mit luftfreiem, reinem Aether doch gewiss nicht zu den unlösbaren Aufgaben gehöre, jedenfalls können die Luftmengen nur äusserst minimal gewesen sein, wie ich durch meine eigenen Versuche, welche mit mehrfach über Natrium destillirtem Aether in Röhren angestellt wurden, die mit Hülfe der Pumpe gefüllt worden, bestätigen kann.

Was ferner den Einfluss der Temperatur betrifft, so weist Galitzine darauf hin, dass, um den bei weitem noch nicht bedeutendsten von ihm beobachteten Unterschied des Brechungsindex von 0,018 bei 198,89° zu erklären, ein Temperaturunterschied von 4° im oberen und unteren Teile des Rohres angenommen werden müsste. Auch können doch unmöglich Temperaturunterschiede maassgebend sein, da man beim Rühren des Röhreninhaltes mit einer inneren Rührvorrichtung deutlich wahrnehmen kann, wie die Unterschiede im Brechungsindex in den verschiedenen Rohrteilen sofort verschwinden.

Ein höchst bemerkenswerter Versuch von Villard l. c., welcher diesen Forscher zu offenbar falschen Schlüssen veranlasste, muss hier erwähnt werden.

In einem zum Teil mit Aethylen gefüllten zugeschmolzenen Rohre von 8 mm Querschnitt und 20 cm Länge waren oben und unten je ein Thermometer eingeschmolzen. Wurde das Rohr in einem Thermostaten gleichmässig auf 11° C., d. h. 1° oberhalb der kritischen Temperatur des Aethylens erwärmt, so zeigte das untere Thermometer eine um 1° niedrigere Temperatur an, als das obere, und erst nach mehr als $^1/_2$ stündigem Erhitzen zeigten beide Thermometer eine gleich-

1) B. Galitzine u. J. Wilip, Rapports du Congrès Intern. Paris p. 668 ff. 1901.

2) P. de Heen, Les dernières Mésaventures du point critique. Lüttich, bei La Meuse, 1901.

mässige Temperatur an. Wird das Rohr im Thermostaten umgekehrt, so fliesst das kältere Fluidum an das jetzt unten befindliche obere Thermometer und bewirkt eine Abkühlung desselben um $^1/_2$ Grad.

Weitere Versuche zeigten, dass da, wo der Meniscus verschwunden war, sich eine discontinuirliche scharfe Temperaturgrenze zeigte.

Ein Controlversuch mit einem ähnlichen Rohre, welches Wasser enthielt, ergab, dass hier in demselben Thermostaten bereits ein Temperaturausgleich oben und unten nach 6 bis 7 Minuten eintrat.[1])

Villard meinte, dass diese Temperaturdifferenz die Ursache der von de Heen u. a. festgestellten Dichteunterschiede sei, und erblickte die Ursache der Temperaturverschiedenheit a) in dem Umstande, dass die zu erwärmende Masse der Flüssigkeit grösser sei, als die des Dampfes; b) in dem Verdampfungsvorgange; c) in dem Umstande, dass bei der kritischen Temperatur die specifische Wärme wahrscheinlich unendlich gross wäre. Gegen die Annahme a) ist indessen geltend zu machen der Controlversuch mit Wasser, gegen b) der Umstand, dass — nach den bisherigen Ansichten — die Verdampfungswärme im kritischen Punkte gleich 0 sein würde, und gegen c), dass diese Annahme in keiner Weise durch Versuche bisher gestützt wurde.

Gerade dieser Versuch von Villard beweist das Gegenteil von dem, was er beweisen soll; *die Temperaturdifferenz ist nicht die Ursache der Dichteunterschiede, sondern die Folge der Verdampfungsvorgänge, welche oberhalb der kritischen Temperatur offenbar vor sich gehen.*

Wenn somit die besprochenen Versuche im Grossen und Ganzen jedenfalls als einwandsfrei angesehen werden müssen, so macht sich die Frage geltend, ob jene Beobachtungen nicht mit den älteren Ansichten in Einklang zu bringen sind.

Guye nimmt an, dass die Wirkungen der Schwere ausreichend seien, um die wesentlichsten Anomalien zu beseitigen.

---

1) Meine eigenen Bemühungen, den Versuch von Villard mit Kohlensäure zu wiederholen, sind vorläufig an mehreren Explosionen gescheitert; doch werden die Versuche fortgesetzt.

Doch wie Galitzine l. c. berechnet, genügt die Wirkung der Schwere kaum, um den Brechungsindex des Aethers bei der kritischen Temperatur in der vierten Decimale zu beeinflussen, während es sich in Wahrheit um Unterschiede von mehr als fünf Einheiten der zweiten Decimale handelt. Auch müsste vor allem die Wirkung der Schwere vom oberen bis unteren Rohrende continuirlich zunehmen, während, worauf de Heen hinweist, die optischen Erscheinungen deutlich eine Discontinuität oberhalb der kritischen Temperatur in der Nähe des Meniscus erkennen lassen. Auch die Versuche Villard's und wohl auch diejenigen Hagenbach's weisen auf jene Discontinuität hin. Ebenso müssten sich nach dem Umrühren einer Substanz von neuem Dichteunterschiede herausstellen, was doch keineswegs der Fall ist.

Eine andere Annahme ist von Hirsch, Hagenbach u. a. gemacht worden: Der Diffusionsvorgang oberhalb der kritischen Temperatur wird zugegeben, aber es wird darauf hingewiesen, dass stark verdichtete Gase sich offenbar ähnlich wie Flüssigkeiten verhalten müssten, und daher die langsame Diffusion nicht auffallen könne. Bei näherem Nachdenken lässt aber auch diese Hypothese im Stich. Wo gäbe es *eine* Flüssigkeit, die unter gewöhnlichen Umständen bei derselben Temperatur zwei Dichten zeigte, und wie ist es möglich, dass *dasselbe* Gas, *bei demselben Druck* in mehreren Verdichtungsgraden nebeneinander bestehen kann, die nur ganz langsam ineinander übergehen? Vor allem auch ist bei der langsamen Diffusion zweier Flüssigkeiten daran zu erinnern, dass die Teilchen derselben Flüssigkeit einer inneren Anziehung unterworfen sind, die bei der kritischen Temperatur vorhandenen verdichteten Gase sollten aber, da die Anziehung überwunden ist, das Bestreben haben, so schnell als möglich durch Diffusion einen Dichteausgleich herbeizuführen.

Also auch diese Hypothese ist nicht aufrecht zu erhalten, und es bliebe somit nur noch diejenige Hypothese zu besprechen, welche von de Heen und Ramsay herrührt und welche die beobachteten Erscheinungen darauf zurückführt, dass die Flüssigkeiten aus complexeren Molecülen bestehen, als die Gase.

Jeder, welcher der Entwickelung der physikalischen Chemie

in den letzten Jahren aufmerksam gefolgt ist, wird zugeben müssen, dass jene zunächst so verständlich erscheinende Hypothese nicht ausreicht, um jene Erscheinungen zu deuten. W. Ramsay selbst hat später gezeigt, dass die meisten Flüssigkeiten — insbesondere auch der Aethyläther — in Bezug auf die Grösse des Molecüls sich nicht von den Gasen unterscheiden, und dass nur bestimmte Körperklassen, besonders die Hydroxylverbindungen, ein complexeres Molecül besitzen.[1])

Die bekannte Gleichung für die Verdampfungswärme

$$\varrho = T \frac{d p}{d T} (v_{\text{gas.}} - v_{\text{fl.}})$$

geht, wenn man v_{fl} vernachlässigt, und annimmt, dass das Volumen des gesättigten Dampfes den Gasgesetzen gehorcht, über in die Annäherungsgleichung

$$\varrho = \frac{R T^2}{p m} \frac{d p}{d T},$$

in welcher m das Moleculargewicht des Stoffes im Gaszustande ist. Die Integration dieser Gleichung führt *nur dann* zu der bekannten Gleichung von Trouton:

$$\frac{m \varrho}{T} + 2 \log p = \text{const.},$$

wenn das Moleculargewicht beim Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand sich nicht ändert. Da die meisten Flüssigkeiten Trouton's Gleichung gehorchen, nicht aber die Hydroxylverbindungen und einige andere Klassen von Stoffen, so ist man wohl berechtigt, diesen Umstand auf die nicht vorhandene oder vorhandene Association der Flüssigkeitsmolecüle zurückzuführen.

Da die moleculare Oberflächenenergie[2]), die Siedepunktserhöhung einer Lösung[3]), das Volumen der Flüssigkeiten[4])

1) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30.** p. 265. 1897; **31.** p. 1562. 1898; W. Herz in F. W. Ahrens, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **4.** p. 377. 1899; J. H. van't Hoff, Theor.-chem. Vorles. Vieweg, Braunschweig **3.** p. 64. 1900; J. J. van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **31.** p. 1. 1899.

2) J. H. van't Hoff, l. c. **3.** p. 69. 1900.

3) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30.** p. 271. 1897.

4) In einer demnächstigen Mitteilung gedenke ich zu zeigen, dass das Verhältnis von Volumen und Covolumen der Flüssigkeiten bei den normalen Siedepunkten von der Association der Molecüle beeinflusst wird.

auf's Engste mit der Verdampfungswärme verknüpft sind, kann es nicht wundern, dass alle diese Grössen zu den gleichen Unterschieden zwischen associirten und nicht associirten Flüssigkeiten führen. Dazu kommen noch die namentlich von Guye und Berthelot untersuchten kritischen Methoden[1]), und die Ergebnisse der osmotischen Methoden und Dampfdichtebestimmungen. Besonders für die Richtigkeit der aus der Verdampfungswärme gewonnenen Schlüsse spricht der Umstand, dass die von mir[2]) auf Grund von Trouton's Regel berechneten Moleculargewichte einiger Elemente für den flüssigen Zustand gleich denen im Gaszustande sind. Flüssiges Brom und Jod erwiesen sich als zweiatomig, flüssiges Zink, Cadmium, Quecksilber und Wismut als einatomig.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass bei Flüssigkeiten, wie Aethyläther u. a., die Hypothese von de Heen und Ramsay, welche auch von Battelli und Galitzine verteidigt wurde, nicht genügt, die auffallenden Erscheinungen beim kritischen Punkte verständlich zu machen.

3. Eigene Versuche.

Meine eigenen Versuche beschränken sich vorläufig im wesentlichen auf eine Wiederholung der Versuche de Heen's in U-Röhren, welche mit reinem, luftfreiem Aether gefüllt waren. Die Erhitzung erfolgte in einem Luftbade, sowie in einem geeigneten Dampfthermostaten mit Dampfdruckregulator im Dampfe von siedendem Paratoluidin.

Ich kann die Beobachtungen Ramsay's, Battelli's, de Heen's und Dwelshauvers-Dery's durchaus bestätigen.

Wer einmal diese Erscheinungen aufmerksam beobachtet hat, begreift es kaum, wie man bis heute der Ansicht hat sein können, dass sich oberhalb der kritischen Temperatur eine homogene Materie vorfinde. Nachdem ich ein U-Rohr mehr als eine halbe Stunde lang bis 10° über die kritische Temperatur erhitzt hatte, konnte ich beim Abkühlen beobachten, wie sich der eine Schenkel vollständig mit dichtestem weissen Nebel anfüllte, und alsdann mit Flüssigkeit, während

1) Vgl. W. Herz, l. c. p. 389, auch Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. p. 740 u. 742. 1899.

2) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **31**. p. 1562. 1898.

der andere Schenkel, in welchem sich nur sehr wenig Flüssigkeit condensirte, völlig farblos erschien.

Wie Dwelshauvers-Dery angiebt, nimmt die Breite des Nebelbandes zu mit wachsender Erhitzungsdauer oder Höhe der Temperatursteigerung.

In mehreren Röhren habe ich *noch 10° oberhalb der kritischen Temperatur eine halbe Stunde lang* zumeist an der Biegungsstelle des U-Rohres einen *scharfen* Meniscus beobachtet, welcher sich in nichts von dem Meniscus einer Flüssigkeit unterschied.

Zuweilen, wenn vor dem Erhitzen in beiden Schenkeln ungleiche Flüssigkeitsmengen enthalten waren, beobachtete ich auch beim Erhitzen im Luftbade noch *weit oberhalb* der kritischen Temperatur *zwei scharfe Meniscusse*, den einen meist an der Biegungsstelle, den anderen mitten in dem Rohre, welches die geringere Flüssigkeitsmenge enthalten hatte. Man sah ständig die Materie von der Biegungsstelle aus überfliessen zu dem zweiten Meniscus, bis derselbe infolge der gleichmässigeren Verteilung der Materie ganz allmählich stieg und schliesslich mit dem Meniscus der Biegungsstelle verschmolz.

4. Eigene Hypothese.

Nach den Anschauungen, welche van der Waals zuerst über seine Zustandsgleichung entwickelte, war die bekannte Grösse b, das Eigenvolumen der Molecüle, eine Constante, welche namentlich von der Temperatur zunächst als unabhängig angenommen wurde. Diese Annahme ist nunmehr von fast allen Forschern, welche auf diesem Gebiete gearbeitet haben, einschliesslich van der Waals[1]) aufgegeben worden.

Ich selbst habe bereits früher aus den von Young[2]) für verschiedene Temperaturen bestimmten Flüssigkeitsräumen mit Hülfe von van der Waals' Gleichung die auf ein Grammmolecül bezogene Grösse b berechnet, und ich stelle für eine Anzahl weiterer Verbindungen in vorstehenden Tabellen diese b-Werte zusammen, indem ich die von Guldberg[3] und Berthelot[4]) auf verschiedenen Wegen übereinstimmend

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 257. 1901.
2) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 550 u. 560. 1901.
3) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 116. 1900.
4) D. Berthelot, Compt. rend. 130. p. 713. 1900.

berechneten Werte b_0 für den absoluten Nullpunkt, sowie die Werte b_k gleich $v_k/3$ für die kritische Temperatur aus Young's Beobachtungen beifüge.

Temp. in C.°	i-Pentan	n-Hexan	n-Heptan	n-Octan	Aethyläther	Kohlenstofftetrachlorid	Zinntetrachlorid
	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm
−273	81,3	94,8	106,1	123,5	72,2	72,5	87,4
5	57,5	101,1	114,5	128,3	78,1	75,7	91,8
35	88,5	103,1	116,2	130,0	—	76,9	93,9
65	90,2	103,9	117,4	132,0	80,6	77,8	95,1
105	92,2	104,9	119,7	134,0	81,4	78,9	96,9
155	97,8	110,7	121,4	136,7	88,0	81,8	—
187,8	102,2	—	—	—	—	—	—
194,4	—	—	—	—	93,6	—	—
205	—	116,9	127,8	140,9	—	83,4	101,3
234,8	—	122,1	—	—	—	—	—
235	—	—	133,7	143,9	—	—	—
255	—	—	146,0	—	—	—	106,4
266,9	—	—	141,9	—	—	—	—
275	—	—	—	158,3	—	—	109,6
283,1	—	—	—	—	—	92,0	—
296,2	—	—	—	163,0	—	—	—
318,7	—	—	—	—	—	—	115,8

Temp. in C.°	Benzol	Fluorbenzol	Chlorbenzol	Jodbenzol	Methylalkohol	Essigsäure
	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm	b ccm
−273	66,4	70,6	79,0	89,8	29,8	43,8
5	70,3	74,2	82,8	93,5	—	46,4
35	70,4	—	83,5	93,0	32,6	46,7
65	71,8	76,2	84,1	93,1	32,9	47,1
105	72,6	77,3	85,4	95,9	32,5	47,9
155	75,4	80,6	87,4	96,4	33,0	48,2
205	76,7	81,7	87,0	—	34,7	50,2
240	—	—	—	—	39,3	—
255	82,2	86,9	90,0	98,4	—	51,3
286,55	—	90,1	—	—	—	—
288,5	85,4	—	—	—	—	—
305	—	—	—	—	—	57,2
321,65	—	—	—	—	—	56,8
360	—	—	102,1	—	—	—
448	—	—	—	116,1	—	—

Temp. in C.°	Methyl-formiat b ccm	Aethyl-acetat b ccm	Methyl-propionat b ccm	Wasser b ccm	Queck-silber b ccm
−273	45,3	72,8	70,4	—	14,0
10	—	—	—	—	14,07
25	—	—	—	16,87	—
50	—	—	—	16,14	—
70	48,2	—	—	—	—
90	—	—	77,1	15,54	—
110	49,4	79,5	78,8	—	—
170	52,8	83,0	81,1	—	—
185	54,8	—	—	—	—
195	56,6	—	—	—	—
210	—	87,6	85,5	—	14,16
214	57,3	—	—	—	—
225	—	91,1	—	—	—
235	—	95,4	90,4	—	—
250,1	—	95,3	—	—	—
257,4	—	—	94,0	—	—
350	—	—	—	—	14,24

Wie man erkennt, nehmen mit Ausnahme des associirten Wassers (und Methylalkohols) die in den Tabellen enthaltenen Werte b zu mit wachsender Temperatur, und zwar um so mehr, je näher man sich der kritischen Temperatur befindet. Bei dem einatomigen Quecksilber ist die Aenderung von b, soweit dieselbe sich verfolgen lässt, höchst unbedeutend.

Die Werte b_0 und $v_k/3$ schliessen sich meist den übrigen Werten gut an.

Die Frage liegt nun nahe, ob $v_k/3 = b_k$ den oberen Grenzwert von b darstellt, oder ob beim Uebergang in den gasförmigen Zustand, also auch oberhalb der kritischen Temperatur, noch eine weitere Vergrösserung von b stattfindet.

Dies ist in der That der Fall.

Schon in der ersten Auflage der Contin. des gasf. und flüss. Zustandes gelangt van der Waals zu ganz wesentlich verschiedenen Werten von b für Kohlensäure, je nachdem dieselbe sich im flüssigen oder gasförmigen Zustande befindet. So ist beispielsweise[1]) bei 13,1° das auf die Volumeneinheit des Gases beim Drucke einer Atmosphäre bezogene b für *gasförmige* Kohlensäure im Mittel = 0,00238, für *flüssige*

1) l. c. p. 80.

Kohlensäure bei derselben Temperatur $= 0{,}00162$. Es ist somit bei $13{,}1^0$ $b_{gas.}/b_{fl.} = 1{,}47$. Bei $21{,}5^0$ ist $b_{gas.} = 0{,}00241$, $b_{fl.} = 0{,}00179$, folglich $b_{gas.}/b_{fl.} = 1{,}34$.

Aehnliches ergiebt sich für Aethylen.[1]) Bemerkenswert ist, dass auch $b_{gas.}$ mit wachsender Temperatur noch zunimmt, anscheinend bis zu einem constanten Grenzwerte.[2])

Ich selbst habe schon in einer vor Kurzem[3]) erschienenen Abhandlung auf einem etwas verschiedenen Wege das erhebliche Anwachsen von b bei der Vergasung festgestellt.

Nach den Theorien von van der Waals und Clausius-Mosotti muss b_k, dividirt durch die Lorenz-Lorentz'sche Constante der Molecularrefraction $n^2 - 1/n^2 + 2$, einen Wert ergeben, welcher der Zahl 4 nahe kommt. Dies ist nun, wie ich zuerst gezeigt habe[4]), in der That soweit der Fall, wie man in Anbetracht der Voraussetzungen jener Theorien erwarten kann. Bei 17 sehr verschiedenen Verbindungen[5]) lag jener Quotient zwischen den äussersten Grenzen 3,2 und 4,8, bei nicht associirten Verbindungen, Kohlenwasserstoffen, Estern und Aethern sehr nahe bei 4. Der höchste Wert 4,8 kam dem stark associirten Methylalkohol zu.

Beim Uebergang in den Gaszustand erfährt bekanntlich die Molecularrefraction keine oder eine höchst minimale

1) l. c. p. 86.

2) P. de Heen u. F. W. Dwelshauvers-Dery, Bull. de l'Acad. Belg. (3) 28. p. 47. 1894.

3) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 560. 1901.

4) Bekanntlich hat Ph. A. Guye zuerst auf die Proportionalität von Grösse b und Molecularrefraction bei normalen Verbindungen hingewiesen; indessen beziehen sich seine Angaben auf ein willkürliches Maass, sodass ich wohl für mich in Anspruch nehmen darf, zuerst durch Feststellung des Factors 4 auf diesem Wege eine Prüfung der Theorien von van der Waals und Clausius-Mosotti durchgeführt zu haben.

Hr. Guye hat mich brieflich darauf aufmerksam gemacht, dass er gleichzeitig mit Hrn. Guldberg erkannt habe, dass die normalen Siedetemperaturen angenähert als übereinstimmende Temperaturen zu betrachten seien (Bull. Soc. Chim. (3) 4. p. 262. 1890), sowie auch, dass er gleichzeitig mit Young auf die Beziehung $2{,}67\sqrt{2} = 3{,}775$ hingewiesen habe (Arch. Scienc. Phys. et Nat. Genf (3) 31. p. 176). Ich benutze gern die Gelegenheit, diese unvollkommenen Nachrichten meiner früheren citirten Abhandlung zu berichtigen.

5) J. Traube, l. c. p. 522.

Aenderung. Nun ist aber nach den Berechnungen von Heilborn[1]) für Wasserstoff

$$b_{\text{gas.}} \Big/ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 5{,}69,$$

für Aethylengas bei 100°

$$b_{\text{gas.}} \Big/ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 5{,}62.$$

Der Mittelwert ist 5,655 = $4\sqrt{2}$, und es muss somit bei der Vergasung b_k eine Vergrösserung erfahren haben, die ungefähr — wie sich auch aus dem Verhalten der Kohlensäure ergiebt — durch das Verhältnis $\sqrt{2}:1$ gegeben wäre. Es wäre danach $b_{\text{gas.}} = \sqrt{2}\,b_k$, wenn b_k den Wert von b für den flüssigen Zustand bei der kritischen Temperatur bezeichnet.

Mit dieser Annahme stehen vor allem die Ergebnisse von Young's Arbeiten im Einklang.

Nach van der Waals' Theorie sollte der Quotient aus der nach den idealen Gasgesetzen für die kritische Temperatur berechneten Dichte, sowie der für diese Temperatur beobachteten Dichte allgemein gleich 8/3 = 2,67 sein. Nach Young's Untersuchungen ist derselbe aber nicht gleich 2,67, sondern für alle (nicht associirten) Stoffe im Mittel gleich 3,765, d. i. sehr angenähert gleich $2{,}67\sqrt{2}$. Auch dieser Umstand wird nur verständlich, wenn man bei der Verflüssigung in der Nähe der kritischen Temperatur eine Volumenverkleinerung im Verhältnisse $1:\sqrt{2}$ annehmen würde.

Auch van der Waals kommt in seiner neuesten Abhandlung[2]) zu dem Ergebnis, dass b_k noch nicht den oberen Grenzwert von b darstellt. *Wir können somit nicht daran zweifeln, dass van der Waals, Grösse b beim Uebergang der Stoffe von dem flüssigen in den Gaszustand eine sehr erhebliche Vergrösserung erfährt,* welche, wenn wir das kritische Volumen der Flüssigkeit zu Grunde legen, durch das Zahlenverhältnis $\sqrt{2}:1$ gegeben sein würde.

Diese Aenderung von b beim Wechsel des Aggregatzustandes macht aber den grössten Teil der Beobachtungen von de Heen, Dwelshauvers-Dery, Galitzine u. a. verständlich.

---

1) P. Heilborn, Phil. Mag. (5) 34. p. 459. 1892.

2) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 259. 1901.

Da zunächst bei der kritischen Temperatur und bei übereinstimmenden Temperaturen die Constante b und das Covolumen $v - b$ einander proportional[1]) sind, so ist es kaum zu bezweifeln, *dass in demselben Verhältnisse, in welchem b zunimmt, auch das Covolumen $v - b$ wächst. Demgemäss verhalten sich bei der kritischen Temperatur die Gesamtvolumina und die Covolumina eines gasogenen und liquidogenen Molecüls, wie die gasogenen und liquidogenen Constanten b.*

Erhitzt man ein zugeschmolzenes Röhrchen mit Flüssigkeit über die kritische Temperatur, so werden nach dem Verschwinden des Meniscus in dem unteren Teile des Rohres vorwiegend *liquidogene*, in dem oberen Teile des Rohres wesentliche *gasogene* Molecüle sich befinden.

Bei gleichem Drucke wird dann die Dichte im Flüssigkeitsraume wesentlich grösser sein müssen, als im Dampfraume. Die Diffusion führt dann zu einer allmählichen Mischung beider Molecülgattungen und somit schliesslich zu einem Gleichgewichtszustande, welcher durch gleiche Dichte in allen Teilen des Rohres und ein für jede Temperatur charakteristisches Mengenverhältnis beider Molecülarten gekennzeichnet ist.[2])

Unsere Hypothese bedarf indessen, um die Erscheinungen unterhalb der kritischen Temperatur zu deuten, noch einer Abänderung, die sich als eine wesentliche *Vereinfachung* darstellen wird.

Wir nahmen an (vgl. Tab. p. 284), dass b_0 mit zunehmender Temperatur eine *allmählich* wachsende Volumenzunahme erfährt, um dann beim Uebergange in den gasförmigen Zustand eine weitere beträchtliche Vergrösserung zu erfahren.

Dieser Hypothese können wir die folgende gegenüberstellen:

1) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 556. 1901.

2) Oberhalb der kritischen Temperatur kann indessen in einem geschlossenen Röhrchen das Mengenverhältnis beider Molecülarten für dieselbe Temperatur sehr verschieden sein. Es folgt dies bereits aus den Arbeiten de Heen's. Auch unterhalb der kritischen Temperatur ist es offenbar in Bezug auf jenes Mengenverhältnis nicht gleichgültig, ob eine Phase, oder beide Phasen, die hier in Frage kommen, zugegen sind. Man denke an *gesättigte* und *ungesättigte* Dämpfe.

Die Volumenvergrösserung der die Molecüle zusammensetzenden Atome mit zunehmender Temperatur ist keine allmähliche, sondern eine plötzliche. Es giebt nur zwei Arten von Molecülen: liquidogene und gasogene. Gasogene Teilchen sind löslich in der liquidogenen Phase, wie liquidogene Teilchen in der gasogenen Phase. Die Temperatur bestimmt das Mengenverhältnis beider Molecülarten sowohl in reinen Flüssigkeiten wie ihren gesättigten Dämpfen.

Es ist gewiss bemerkenswert, dass van der Waals[1]) in einer neueren Abhandlung auf einem ganz anderen Wege zu einem ganz ähnlichen Ergebnis gelangt, nur ist das Ergebnis seiner Rechnungen ein so unerwartetes, dass er sich nur schwer damit befreunden kann. Es heisst in jener Abhandlung wörtlich: „... Die Folgen einer solchen Annahme sind befremdend. In diesem Falle würde nämlich $(b_g - b_0)$[2]) für alle Temperaturen constant sein, und b nicht von der Temperatur abhängen. Ferner sind dann die Molecüle zusammendrückbar, aber sie dehnen sich nicht infolge der Wärme aus, was ganz gegen meine zu Beginn dieser Untersuchung gehegten Erwartungen ist. Ich muss bekennen, dass trotz der vielen bemerkenswerten annehmbaren Resultate, die wir erhalten haben, dieses Resultat mich zweifelhaft gemacht hat, ob die berechnete Formel für b, obgleich sie den Gang von b ziemlich genau wiedergiebt, wirklich die theoretische Bedeutung hat, welche wir ihr beimessen würden, wenn wir sie benutzen, um solche grosse Aenderungen in dem Werte von b zu erklären, wie sie für denselben durch die Zustandsgleichung gegeben sind. Aber wir sind schon auf dieselbe Schwierigkeit gestossen bei Bestimmung der specifischen Wärmen, denn die Rotationen, welche wir annehmen müssen, wenn es keine potentielle Energie der Molecüle giebt, sind an und für sich sehr wahrscheinlich. Dass das Resultat der Wahrheit sehr nahe kommt, scheint sich aus Folgendem zu ergeben...“

Ich bemerke, dass ich zu meinen Annahmen ganz unab-

1) J. D. van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 257. 1901.

2) b_g ist der Grenzwert für b im Gaszustande für $v = \infty$ und $b_0 = b$ beim absoluten Nullpunkte.

hängig von van der Waals gelangt bin; um so beachtenswerter ist diese Uebereinstimmung. Dass die Atomräume *b* infolge der gegenseitigen Anziehung zusammendrückbar sind, folgt aus meinen früheren Volumenarbeiten zur Genüge.[1]) Dahingegen erscheint mir gegenwärtig der allmählich sich geltend machende Einfluss der Wärme sehr unwahrscheinlich.

Reine Flüssigkeiten, welche nur aus liquidogenen Molecülen bestehen, existiren nach meinen Anschauungen nur beim absoluten Nullpunkte. Mit zunehmender Temperatur bilden sich mehr und mehr gasogene Teilchen. *Flüssigkeiten*, wie Wasser, Alkohol etc., *sind daher oberhalb des absoluten Nullpunktes Lösungen gasogener Teilchen in der liquidogenen Phase. Gesättigte Dämpfe sind Lösungen liquidogener Teilchen in der gasogenen Phase.* In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt die Umwandlung liquidogener in gasogene Teilchen sehr erheblich zu, daher die starke Volumenzunahme der Flüssigkeit. Auch hier entspricht jeder Temperatur ein bestimmtes Mengenverhältnis $b_{\text{gas.}}$ und $b_{\text{fl.}}$.

Aber der Eintritt dieses endlichen Gleichgewichtszustandes bedarf einer gewissen Zeit, daher die verschiedenen Flüssigkeitsdichten, welche aus de Heen's und Galitzine's Versuchen für die Flüssigkeit bei derselben unterhalb des kritischen Punktes gelegenen Temperatur sich ergeben, daher der verschiedene Stand der Flüssigkeit in demselben Rohr, und daher vor allem die von Guye und Galitzine beobachteten *zeitlichen* Aenderungen dieses Standes bis zur Erreichung eines Endstandes.

In der That sprechen namentlich diese zeitlichen Aenderungen des Flüssigkeitsstandes und der Flüssigkeitsdichte durchaus zu Gunsten der hier aufgestellten Hypothese. Diese Erscheinungen haben nichts Auffallendes, sobald man eine langsam verlaufende Umwandlung zweier Molecülarten annimmt, dagegen ist es viel unwahrscheinlicher, dass jene Dichteänderungen auf eine *allmähliche* Volumenvergrösserung der Molecüle mit der Temperatur zurückzuführen sind, denn es wäre kein Analogon vorhanden, dass eine allmähliche moleculare Volumenvergrösserung einer stunden- oder tagelangen Zeit bedarf, bis das

1) Vgl. beispielsweise Ann. d. Phys. 5. p. 550. 1901.

der betreffenden Temperatur entsprechende Endvolumen erreicht ist. Auch alle die anderen Erscheinungen in der Nähe und unterhalb der kritischen Temperatur sprechen zu Gunsten der — *einfacheren* — Hypothese.

Die kritische Temperatur ist auch nach meinen Anschauungen, wei bei de Heen, eine *Umwandlungstemperatur.* Dieselbe stellt einen *Tripelpunkt* dar. Sie ist die Temperatur, bei welcher sich, wie auch de Heen hervorhebt, gasogene und liquidogene Teilchen in jedem Verhältnisse mischen *können.* Sie ist der Schnittpunkt zweier Löslichkeitscurven; die Temperatur, bei welcher die Löslichkeit von $b_{fl.}$ in $b_{gas.}$ gleich wird der Löslichkeit von $b_{gas.}$ in $b_{fl.}$, und somit die Gas- und Flüssigkeitsphase miteinander verschmelzen.

Die beistehende Fig. 1 zeigt annähernd diese Verhältnisse.

Im absoluten Nullpunkte enthält die Flüssigkeitsphase nur Molecüle $b_{fl.}$, die gasförmige nur $b_{gas.}$, in der kritischen Temperatur schneiden sich beide Phasen und setzen oberhalb derselben in der kritischen Periode ihren Weg gemeinsam fort in Gestalt einer geradlinig gezeichneten Curve, welche das maximale Mengenverhältnis von $b_{fl.} : b_{gas.}$ in der Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Diese Curve schneidet die Temperaturaxe in einem sehr bemerkenswerten Punkte, welcher von de Heen als température de la dissociation physique bezeichnet wurde, und den ich als den *absoluten Vergasungspunkt* bezeichnen möchte. *Es ist die Temperatur, oberhalb deren nur gasogene Teilchen bestehen können.*

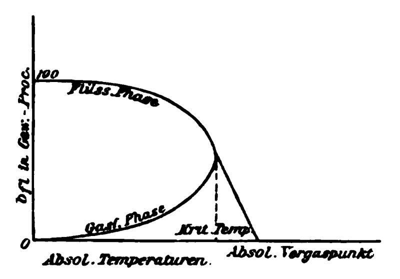


Fig. 1.

Ob diese Temperatur von der kritischen Temperatur entfernt, oder derselben sehr nahe liegt, soll vorläufig nicht entschieden werden.

Mit Recht vermeidet man verwickelte Hypothesen, wo einfache Annahmen ausreichen.

Aber ganz abgesehen davon, dass die Beobachtungen de Heen's u. a. die Aufstellung einer neuen Hypothese *fordern,* wird sich zeigen, dass zwar die bisherige Auffassung von der

kritischen Temperatur und der Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes unhaltbar wird, dass aber die Theorie von van der Waals und andere wichtige Theorien und Erscheinungen, insbesondere des flüssigen Zustandes, im Lichte der neuen Hypothese in mancher Hinsicht eine ganz wesentliche Vereinfachung erfahren.

Zunächst ist es wahrscheinlich möglich, mit Hülfe dieser Hypothese *die einfache Gleichung von van der Waals*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

zu retten.

Nach unserer Hypothese bestehen in dem grossen Temperaturintervall zwischen dem absoluten Nullpunkte und absoluten Vergasungspunkte zwei Werte von b, und wir können demgemäss für b in van der Waals' Gleichung setzen $b = (1 - y) b_{fl.} + y\, b_{gas.}$, wo y den *Vergasungscoefficienten* bedeutet, d. i. der Bruchteil der Gesamtmenge eines Grammmolecüls einer Flüssigkeit, welche in den gasogenen Zustand übergegangen ist.

Wenn man ausser der Anziehung der Molecüle und dem Eigenvolumen derselben, als dritten Factor die Existenz zweier Volumina heranzieht, so scheint es fast, dass man die Abweichungen von den Gasgesetzen bei hohen Drucken, wechselnden Temperaturen und in der Nähe des Condensationspunktes auf Grund der einfachen Formel von van der Waals hinlänglich beschreiben kann.[1])

Da unterhalb der absoluten Vergasungstemperatur bei hohen Drucken noch liquidogene Molecüle in der Gasphase enthalten sind, so ist erst bei höheren Temperaturen und geringeren Drucken ein constanter Endwert von $b_{gas.}$ zu erwarten, und dies entspricht in der That den Beobachtungen Amagat's u. a. Durch die Zuhülfenahme jener Hypothese wird auch, worauf schon de Heen hinwies, die Biegung der Isothermen in der Nähe des kritischen Punktes verständlich, vor allem aber — und dieser Umstand erscheint mir von grösster Bedeutung für die Beurteilung der Hypothese — *wird die*

1) Dies dürfte besonders hervorgehen aus der Arbeit von **P. de Heen** u. **F. V. Dwelshauvers-Dery**, Bull. de l'Acad. Belg. (3) **28**. p. **47**. **1894**.

Gestalt der Isothermen bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes verständlich, und das sogenannte dritte Volumen realisirbar.

Bekanntlich lassen sich die Beziehungen von Druck und Volumen für einen Stoff bei einer wesentlich tiefer als dem kritischen Punkt gelegenen Temperatur nach James Thomson durch eine Curve von etwa der nebengezeichneten Form (Fig. 2) darstellen.

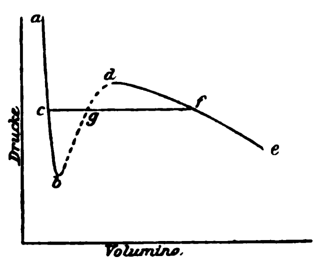


Fig. 2.

Der Teil *ab* ist realisirbar; derselbe entspricht dem Verhalten der Flüssigkeit, der untere Teil *bc* dieser Curve dem Verhalten im überhitzten Zustande. Der Teil *de* stellt die Beziehungen dar von Druck und Volumen für das Gas, der obere Teil *df* bezieht sich auf ein Gas im Zustande der Ueberkaltung. Nicht zu verwirklichen — ein Schmerzenskind der Theorie von van der Waals — war bisher der mittlere Curventeil *bd*, welcher ein *Anwachsen des Volumens mit wachsendem Druck* beim Uebergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand fordert, und ein drittes Volumen *g*, dessen Wert zwischen demjenigen der Flüssigkeit *c* und des Gases *f* beim Siedepunkt liegen muss. *Dieses auch von van der Waals' Theorie geforderte Volumen ist nach unserer Hypothese verwirklicht.* Da wir annehmen dürfen, dass das Volumen der gasogenen Molecüle grösser ist, als dasjenige der liquidogenen Teilchen, so muss offenbar bei dem Uebergange der liquidogenen in die gasogenen Molecüle der Druck gleichzeitig mit dem Volumen wachsen. Die *Ueberhitzungserscheinungen* der Flüssigkeiten, welche kein Analogon haben, beim Uebergange von dem festen in den flüssigen Zustand, werden durch die Annahme dieses dritten Volumens leicht verständlich.

Somit wäre eine empfindliche Lücke der van der Waals'schen Theorie beseitigt.

Aber auch die *Theorie der übereinstimmenden Zustände* wird wahrscheinlich ein anderes Bild zeigen, wenn die absolute Vergasungstemperatur, deren experimentelle Bestimmung auf verschiedenen Wegen möglich sein wird, berücksichtigt wird. Vielleicht werden, wenn man die obere Temperaturgrenze

variirt, die Bemühungen Kirstine Meyer's[1]) und Berthelot's[2]) entbehrlich, durch Veränderung der unteren Temperaturgrenze eine bessere Uebereinstimmung von Beobachtung und Theorie zu erzielen.

Es sei ferner auf die *Capillaritätserscheinungen* hingewiesen. Während die Temperaturcurven der Capillaritätsconstanten bis wenige Grade unterhalb des kritischen Punktes geradlinig verlaufen, zeigen die Curven in der Nähe desselben eine Krümmung.

Berechnet man die Temperatur, bei welcher die Capillarität auf Grund der — geradlinigen — Formel gleich Null wird, so gelangt man zu einer höheren Temperatur, als die kritische, wie folgende Tabelle zeigt. Die Berechnungen in Columne II sind den Arbeiten von R. Schiff[3]) entlehnt:

Kritische Temperaturen.

	Beob.	Cap. ber.
Benzol	289°	299°
Chlorbenzol	360,7	370
Aethyläther	196	220
Phosphortrichlorid	285,5	295
Aethylbromid	226	265
Schwefelkohlenstoff	274,7?	271,8
Brom	302,2	329
Essigsäure	321,6	375
Propionsäure	338,7	388
Aethylalkohol	237	359
Wasser	362,4	497

Mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs (vgl. unten p. 299) liegen die berechneten Temperaturen stets höher als die beobachteten Werte. Die Differenzen sind meist klein bei den nichtassociirten, gross bei den associirten Verbindungen. In wie weit diese Differenzen mit der Grösse der kritischen Periode und der Lage des absoluten Vergasungspunktes zusammenhängen, soll zur Zeit nicht entschieden werden.

Von grosser Bedeutung ist nun die Frage nach dem Grössenverhältnis der beiden Molecülarten $b_{fl.}$ und b_{gas}, sowie nach dem Verteilungszustande für verschiedene Temperaturen.

1) Kirstine Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 1. 1900.

2) D. Berthelot, Compt. rend. 131. p. 175. 1900; Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. 37. p. 640. 1901.

3) R. Schiff, Gaz. chem. ital. 14. p. 1. 1884.

De Heen fand das Verhältnis der kritischen Dichten von Flüssigkeit und Dampf für Kohlensäure in maximo gleich etwa 2 : 1, während Galitzine für Aether bei einer Temperatur von 0,45° über dem kritischen Punkte einen Dichteunterschied von 35,5 Proc. berechnet. Es würde dies für die kritische Temperatur selbst einen Dichteunterschied bedeuten, welcher sich jedenfalls angenähert wie $\sqrt{2} : 1$ verhält.

Nach Berthelot's[1]) sicherlich sehr angenähert richtigen Berechnungen ist für ein Grammmolekül Kohlensäure das Minimalvolumen b_0 beim absoluten Nullpunkte = 25,5 ccm; aus den Abweichungen von den idealen Gasgesetzen berechnete sich für die Temperatur 0° der Wert $b_{gas.}$[2]) = 51,5 ccm, welcher jedenfalls sehr angenähert als der obere Grenzwert des Volumens zu betrachten ist.

Danach verhalten sich die Volumina eines gasogenen und eines liquidogenen Kohlensäuremolecüls wie 51,5:25,5 = 2,02:1.

Für das Wasserstoffmolecül berechnet sich der Grenzwert $b_{gas.}$ aus den Abweichungen von den Gasgesetzen = 10,97 ccm; aus meinen früheren Volumenarbeiten[3]) berechnete ich bei 0° C. für H_2 $b_{273} = 2 \times 3{,}1 = 6{,}2$ und beim absoluten Nullpunkte würde dieser Wert[4]) zwischen den Grenzen 5 und 5,5 liegen. Das Volumenverhältnis eines gasogenen und liquidogenen Wasserstoffmolecüls wäre somit 2,0—2,19.

Aber die Berechnung ist ganz allgemein durchführbar:

Wir fanden, dass der Grenzwert $b_{gas.} = \sqrt{2}\, b_k$ ist, wo b_k den dritten Teil des kritischen Flüssigkeitsvolumens bezeichnet. Nun ist nach Guldberg das Volumen der Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur höchst angenähert proportional dem Volumen beim absoluten Nullpunkte. Für 22[5]) teils associirte, teils nichtassociirte Stoffe berechnete ich die Werte v_k/v_0 zwischen

1) D. Berthelot, Compt. rend. **130.** p. 713. 1900.

2) Für höhere Temperaturen wird dieser Wert anscheinend noch um etwa 6—8 Proc. höher, vgl. van der Waals, Contin. **1.** p. 81. 1881.

3) J. Traube, Raum der Atome, F. B. Ahrens Samml. chem. Vortr. **4.** p. 25. 1899.

4) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **32.** p. 116. 1900.

5) J. Traube, Ann. d. Phys. **5.** p. 552 u. 564. 1901.

den Grenzen 3,72 und 4,01, im Mittel = 3,88. Danach ist nach van der Waals' Theorie $b_k/b_0 = 3{,}88/3$. Somit wird

$$\frac{b_{\text{gas.}}}{b_0} = \frac{\sqrt{2} \times 3{,}88}{3} = 1{,}83.$$

Beachtet man, dass der Wert 3,88 sich auf etwa 4 erhöht, wenn man von den associirten Flüssigkeiten absieht, so gelangt man zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass *die Volumina eines liquidogenen und eines gasogenen Teilchens sich (angenähert) verhalten wie 2 : 1.*

Dies Ergebnis steht im Einklang sowohl mit de Heen's wie Galitzine's Beobachtungen.

Um dasselbe mit de Heen's Beobachtungen in Einklang zu bringen, welcher das Dichteverhältnis von Flüssigkeit zu Gas bei der kritischen Temperatur *in maximo* = 2,15 : 1 fand, haben wir uns nur zu erinnern, dass es unter Umständen möglich ist, bei der kritischen Temperatur im Flüssigkeitsraume nur liquidogene Molecüle zu haben, indem die gasogenen Molecüle, welche in der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur gelöst waren, bei derselben vorwiegend in den Dampfraum verdampft sind. Dass in der That die gasogenen Molecüle das Bestreben haben, die Flüssigkeit eher zu verlassen, als die liquidogenen, folgt aus dem Umstande, dass nach Galitzine's Beobachtungen bereits unterhalb der kritischen Temperatur die oberen Flüssigkeitsschichten geringere Dichte besitzen, als die oberen. Auch die Beobachtungen von Dwelshauvers-Dery, nach denen beim schnellen Erhitzen von Kohlensäure in geschlossenem Rohre eine *Contraction* der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur erfolgt, lässt auf eine Verdampfung der gasogenen Teilchen aus der Flüssigkeit schliessen. Nehmen wir an, dass dieselbe bei einem Teil der Versuche de Heen's eine vollständige war, was bei der Art seines Arbeitens mit dem p. 272 beschriebenen Apparat wahrscheinlich ist, so führen meine Berechnungen auch zu einer *quantitativen* Uebereinstimmung mit den Versuchen de Heen's. Auch mit Galitzine's Versuchen besteht kein Widerspruch, da nach meinen Annahmen die Dichten beim kritischen Punkte zwischen den Grenzen $\sqrt{2}:1$ und $2:1$ liegen müssen, je nachdem, wie gross bei den Versuchsbedingungen die Ver-

dampfung der gasogenen Teilchen aus der flüssigen Phase gewesen ist.

Wenn wir annehmen, dass ein gasogenes Molecül ein doppelt so grosses Volumen hat, wie ein liquidogenes, so ist es leicht, mit Hülfe der Tabelle p. 284 für jede Temperatur die relative Anzahl gasogener und liquidogener Teilchen zu bestimmen, welche in der Flüssigkeit sich im Gleichgewichtszustande befinden. Es ist $b_t = (1 - y) b_{\text{fl.}} + y\, b_{\text{gas.}}$ Setzen wir für $b_{\text{fl.}} = b_0$ und für $b_{\text{gas.}} = 2\, b_0$, so wird

$$y = \frac{b_t - b_0}{b_0} = \frac{b_t}{b_0} - 1 .$$

Aus der Tabelle p. 284 kann man somit ohne weiteres den Bruchteil y eines Grammmolecüls der Flüssigkeit erkennen, welcher gasogenisirt ist. Bei 0° C. besteht beispielsweise Aethyläther aus einer Lösung von etwa 8 Proc. gasogener Aetherteilchen in 100 liquidogenen Teilchen.

Aus der erwähnten Beziehung $b_0 : b_k$ ergiebt sich der Satz, *dass bei übereinstimmenden Temperaturen* (somit auch in roher Annäherung bei den normalen Siedepunkten) *das Verhältnis gasogener Teilchen zu der Gesamtzahl gasogener und liquidogener Teilchen für alle Flüssigkeiten annähernd derselbe ist.*

5. Die Verdampfungswärme.

Wenn die hier aufgestellte Hypothese richtig ist, so wird die Volumenvergrösserung der die Molecüle zusammensetzenden Atome nicht nur oberhalb der kritischen Temperatur, sondern auch bei der gewöhnlichen Verdampfung sich geltend machen müssen. Dieselbe kommt daher besonders in Betracht bei der Berechnung der bei der Verdampfung geleisteten Arbeit, d. i. die Verdampfungswärme.

Bakker[1]) hat zuerst darauf hingewiesen, dass nach der Theorie von van der Waals die moleculare Verdampfungswärme gleich sein müsste:

$$\lambda = \int_{v_{\text{fl.}}}^{v_{\text{gas.}}} K\, d v + p\,(v_{\text{gas.}} - v_{\text{fl.}}),$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 519. 1895.

wenn $v_{fl.}$ und $v_{gas.}$ das Molecularvolumen im flüssigen und gasförmigen Zustande, K den inneren Druck und p den äusseren Atmosphärendruck bezeichnet.

Setzt man für

$$K = \frac{a}{v^2}$$

und integrirt, so wird

$$\lambda = a\left(\frac{1}{v_{fl.}} - \frac{1}{v_{gas.}}\right) + p(v_{gas.} - v_{fl.})$$

und demnach bei der gewöhnlichen Verdampfung sehr angenähert:

$$\lambda = \frac{a}{v_{fl.}} + RT.$$

Diese Gleichung ist von Nernst[1]) an fünf Stoffen geprüft worden. Dabei hat sich ergeben, dass die berechneten Werte in allen Fällen wesentlich geringer waren, als die beobachteten Verdampfungswärmen.

Ich habe nun die Werte λ nach obiger Gleichung für die in folgender Tabelle (p. 300 u. 301) enthaltenen 35 verschiedenen Stoffe berechnet, und die auf experimentellem Wege bestimmten Stoffe der molecularen Verdampfungswärme daneben gestellt. Unter m finden sich die Moleculargewichte, unter l die meist[2]) den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommenen Verdampfungswärmen. Die Siedetemperaturen $T - 273$ und die zugehörigen Molecularvolumina v sind (für das Moleculargewicht m corrigirt) dem Lehrbuche für allgemeine Chemie von Ostwald[3]) entnommen[4]), a_k bezeichnet die van der Waals'sche Constante a in Ltr.-Atm. (eine Ltr.-Atm. = 24,25 cal.) für die kritische

1) W. Nernst, Theoret. Chem. 2. p. 236. 1898.

2) Die Werte für Ammoniak vgl. E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Beibl. 23. p. 217. 1899; für Essigsäure, Octan und Decan A. Longuinine, Zeitschr. f. phys. Chem. 37. p. 505. 1901; für Sauerstoff, enthaltend 7 Proc. Stickstoff, C. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 272. 1900. Die molecularen Verdampfungswärmen von Fluorbenzol und i-Pentan sind nach der bekannten Gleichung von Clausius, vom Stickstoff nach der Regel von Trouton (Constante = 20,6) berechnet worden.

3) W. Ostwald, Allg. Chem. 1. p. 376. 1891.

4) Die Werte für Sauerstoff und Stickstoff sind erhalten von Ladenburg und Dewar, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 655. 1901.

Temperatur von Guye[1]) berechnet nach der Gleichung von van der Waals

$$a = \frac{27}{64} \frac{R T_k^2}{P_k},$$

die Werte a_T gelten für den normalen Siedepunkt, und sind von mir nach der Gleichung:

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = R T,$$

unter Einsetzung der Werte b_T für die Siedetemperaturen berechnet worden. $\lambda_{\text{beob.}}$ ist die experimentell bestimmte moleculare Verdampfungswärme. Daneben finden sich unter $\lambda_{\text{ber.}}$ unter I die Werte, welche mit Hülfe der Werte a_k nach der Gleichung:

$$\lambda = \frac{a}{v} + R T,$$

unter II diejenigen, welche mit Hülfe der Werte a_T nach derselben Gleichung berechnet wurden.

Die Zahlen $\lambda_{\text{beob.}} / \lambda_{\text{ber.}}$ lehren, dass *die beobachtete Verdampfungswärme nicht gleich, sondern proportional der auf Grund von van der Waals' Theorie berechneten Verdampfungswärme ist,* der Proportionalitätsfactor ist, je nachdem man den Wert a_k oder a_T den Berechnungen zu Grunde legt, im Mittel = 1,407 ($1{,}414 = \sqrt{2}$) oder = 2,12.

Nur für das einatomige Quecksilber, dessen b-Wert nach p. 284 *mit der Temperatur sich kaum ändert, gilt Bakker's Gleichung angenähert.* Von den Werten $\lambda_{\text{beob.}} / \lambda_{\text{ber. I}}$ zeigen grössere Abweichungen insbesondere Wasser, Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff. Nur diese Werte sind bei der Berechnung des Mittelwertes ausgenommen worden. Wasser ist stark associirt, und vermutlich die Bestimmung der kritischen Werte und der daraus abgeleiteten Constante a nicht genau. Dass letzteres für Schwefelkohlenstoff der Fall ist, folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Tabelle p. 294, und die Abweichung

1) Ph. A. Guye, Arch. Scienc. Phys. et Nat. Genf 9. p. 22. 1900. Die Werte a_k für Schwefelkohlenstoff und Chloroform wurden von mir nach der Gleichung von van der Waals

$$a = \frac{27}{64} \frac{R T_k^2}{P_k}$$

berechnet.

	m	l in cal.	$T-273$	b_T in ccm	v in ccm	a_k in Ltr.-Atm.	a_T in Ltr.-Atm.	$\frac{a_k}{a_T}$	$\lambda_{beob.}$	$\lambda_{ber.}$ I	$\lambda_{ber.}$ II	$\frac{\lambda_{beob.}}{\lambda_{ber.\ I}}$	$\frac{\lambda_{beob.}}{\lambda_{ber.\ II}}$
Quecksilber	200,3	62,0	360,0	14,2	15,72	—	8,68	—	12400 bei 350°	—	14660	—	0,84
i-Pentan	72,1	—	28,0	87,3	117,9	18,20	11,23	1,62	6000	4340	2910	1,38	2,06
n-Hexan	86,1	—	69,0	104,1	139,8	24,58	15,37	1,60	—	—	3340	—	—
n-Heptan	100,1	—	98,4	119,4	162,5	30,85	18,69	1,60	—	—	3530	—	—
n-Octan	114,2	70,84	125,8	135,0	186,9	36,58	22,17	1,65	8090	5540	3680	1,46	2,19
Decan	142,2	60,06	159,6	—	231,3	48,59	—	—	8540	5955	—	1,43	—
Aethyläther	74,1	84,5	34,8	79,3	106,4	17,44	10,56	1,65	6260	4590	3020	1,37	2,07
Aethylchlorid	64,5	89,3	12,0	—	71,2	11,22	—	—	6160	4390	—	1,40	—
Chloroform	119,4	58,5	60,9	—	84,5	14,71	—	—	6985	4880	—	1,43	—
Kohlenstofftetrachlorid	153,8	46,35	76,2	78,1	103,7	19,20	12,04	1,60	7130	5185	3510	1,37	2,03
Zinntetrachlorid	260,8	30,53	112,5	97,2	131,1	26,94	16,05	1,68	7950	5750	3740	1,38	2,12
Schwefelkohlenstoff	76,1	86,67	46,2	—	62,1	11,20	—	—	6600	5010	—	(1,32)	—
Diäthylamin	73,1	91,0	58,0	—	109,4	17,0	—	—	6650	4430	—	1,50	—
Benzol	78,04	93,45	80,25	72,1	96,2	18,36	11,13	1,65	7290	5050	3510	1,44	2,08
Fluorbenzol	96,06	—	85,1	76,7	101,9	19,95	12,11	1,65	7600	5500	3600	1,38	2,11
Chlorbenzol	112,45	—	132,0	86,3	114,3	25,54	15,51	1,65	8100	—	4100	—	1,98
Toluol	92,1	83,55	110,8	—	118,8	24,08	—	—	7690	5700	—	1,35	—

m-Xylol	106,1	78,25	139,9	—	140,0	30,39	—	—	8300	6090	—	1,36	—
Aethylbenzol	106,1	76,40	134,7	—	139,3	28,63	—	—	8110	5795	—	1,40	—
Propylbenzol	120,1	71,75	157,2	—	162,2	35,89	—	—	8620	6220	—	1,39	—
Cymol	134,2	66,3	175,0	—	184,9	42,20	—	—	8900	6430	—	1,38	—
Methylformiat	60,0	116,1	32,9	47,6	62,7	11,38	6,54	1,74	6970	5010	3140	1,39	2,22
Aethylformiat	74,05	99,3	54,0	—	84,7	15,68	—	—	7350	5140	—	1,43	—
Aethylacetat	88,1	86,7	75,9	78,7	106,0	20,47	11,79	1,70	7640	5380	3390	1,42	2,22
Methylpropionat	88,1	84,2	80,0	76,4	104,6	20,24	11,24	1,80	7420	5400	3300	1,37	2,25
Aethylpropionat	102,1	77,1	98,7	—	128,1	25,55	—	—	7870	5580	—	1,41	—
Methylisobutyrat	102,1	75,5	92,5	—	126,7	24,52	—	—	7710	5420	—	1,42	—
Ammoniak	17,0	329,0	− 38,5	—	29,2	4,01	—	—	5600	3800	—	1,47	—
Sauerstoff (7 Proc. Stickstoff)	32,0	50,8	−183,0	—	28,2	1,33	—	—	1620	1320	—	(1,23)	—
Stickstoff	28,1	—	−194,4	—	33,2	1,35	—	—	1620	1140	—	1,42	—
Schweflige Säure	64,1	95,0	10,0	—	43,9	6,61	—	—	6090	4175	—	1,46	—
Methylalkohol	32,0	267,48	64,5	32,8	42,8	9,53	5,08	1,88	8570	6070	3550	1,41	2,41
Aethylalkohol	46,05	205,1	78,1	—	62,3	15,22	—	—	9440	6620	—	1,43	—
Essigsäure	60,0	89,8	119,2	48,0	68,8	17,60	8,29	1,90	7470	5390	3930	1,39	1,90
Wasser	18,0	536,5	100,0	15,5	18,9	5,77	3,29	1,70	9660	8190	4980	(1,18)	1,94
											Mittelwert	1,407	2,12

bei dem mit 7 Proc. Stickstoff verunreinigten Sauerstoff ist nicht auffallend.

Die Abweichungen bei den übrigen 28 Stoffen vom Mittelwerte betragen in maximo $\pm$ 5 Proc., und es ist besonders hervorzuheben, dass die stark associirten Stoffe, wie Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure etc., sich obigem Satze fügen. Was die Werte $\lambda_{\text{beob.}} / \lambda_{\text{ber. II}}$ betrifft, so scheinen die associirten Stoffe sich mehr oder weniger von den übrigen Stoffen zu unterscheiden.

Nach unserer Hypothese ist nun die grosse Differenz zwischen beobachteter und berechneter Verdampfungswärme leicht verständlich.

Bakker's Gleichung berücksichtigt nicht die Arbeit, welche zu leisten ist, um die liquidogenen Molecüle, d. h. den inneren Druck K um die Volumendifferenz des gasogenen und liquidogenen Molecüles zu heben. Die mathematische Ergänzung der Bakker'schen Formel nach dieser Richtung unterliegt vorläufig gewissen Bedenken, unter allen Umständen muss diese Arbeit aber der Grösse a/v proportional sein.

Es ist indessen nicht ohne weiteres erlaubt, die Differenz von $\lambda_{\text{beob.}} - \lambda_{\text{ber. II}}$ gleich der Umwandlungswärme eines Grammmolecüles liquidogener Teilchen in gasogene Teilchen zu setzen, denn zwei Umstände sind zu berücksichtigen:

1. berechnet sich aus dem Vergleiche von b_T und b_0 in Tabelle p. 284 u. 300, dass bei den normalen Siedepunkten im Mittel der $^9/_{100}$ ste Teil eines Grammmolecüles bereits im gasogenen Zustand in der Flüssigkeit enthalten ist.

2. ist nach der Gasogenisirung des Molecüles die weitere Verdampfungsarbeit nicht

$$\frac{a_T}{v_{\text{liq.}}} + R\,T,$$

sondern

$$\frac{a_T}{v_{\text{gasog.}}} + R\,T.$$

Setzen wir nach p. 296 das Volumen eines gasogenen Molecüles gleich dem zweifachen Volumen des liquidogenen Molecüles, so wird unter Berücksichtigung von 1. diese Arbeit gleich

$$\frac{a_T}{2\,\frac{100-9}{100}\,v} + R\,T = \frac{a_T}{1{,}82\,v} + R\,T,$$

wenn v (annähernd) das Molecularvolumen der Flüssigkeit darstellt.

Für Aethyläther ist beispielsweise nach Tabelle p. 300

$$\frac{a_T}{v} + R\,T = 3020\,\text{cal.},$$

folglich:

$$\frac{a_T}{1{,}82\,v} + R\,T = 1930\,\text{cal.},$$

folglich die Arbeit, welche der Gasogenisirung von

$$\frac{100 - 9}{100} = \frac{91}{100}$$

Grammmolecülen entspricht, gleich:

$$\lambda_{\text{beob.}} - 1930 = 6260 - 1930 = 4330\,\text{cal.}$$

Die Gasogenisirung eines ganzen liquidogenen Grammmolecüles erfordert demnach eine Wärmemenge von

$$\frac{100}{91}\,4330 = 4760\,\text{cal.}$$

Weiter unten auf p. 306 finden sich die auf diesem Wege berechneten Gasogenisirungswärmen für eine Anzahl von Stoffen.

Es sei übrigens bemerkt, dass die Gleichung von Bakker

$$\lambda = \frac{a}{v} + R\,T$$

nicht im Einklang steht mit der Gleichung von Stefan[1]), nach welcher durch Herstellung einer Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und Verdampfungswärme angenähert

$$\frac{1}{2}\,\lambda = K\,v = \frac{a}{v}$$

oder

$$\lambda = \frac{2\,a}{v}$$

zu setzen sein würde.

---

1) W. Ostwald, Grundr. d. allg. Chem. 2. p. 146. 1899.

Auch die Ungültigkeit der Gleichung

$$\lambda = R\,T \ln \frac{v_{\text{gas.}} - b}{v_{\text{fl.}} - b},$$

auf welche ich an anderer Stelle[1]) verwiesen habe, hängt offenbar damit zusammen, dass bei der Ableitung dieser Gleichung dasselbe Glied vernachlässigt wurde, wie in Bakker's Gleichung.

Ob im kritischen Punkte die Verdampfungswärme gleich 0 zu setzen ist, wie man dies nach den Versuchen von Mathias[2]) annehmen müsste, scheint mir doch nach dem Versuche von Villard etwas zweifelhaft zu sein. Die bekannte Gleichung von Clausius

$$\lambda = T \frac{d\,p}{d\,T} (v_{\text{gas.}} - v_{\text{fl.}})$$

würde nur dann zu dem Werte $\lambda = 0$ führen, wenn $v_{\text{gas.}} = v_{\text{fl.}}$ ist.

Nach der hier besprochenen Hypothese würde

$$\lambda_k = 0{,}41\, T_k \frac{d\,p}{d\,T} v_k$$

werden müssen. Der Verlauf der Temperaturcurven der Verdampfungswärmen und die Gültigkeit von Trouton's Regel scheint mir eher für diese Ansicht, als die Ansicht $\lambda = 0$ zu sprechen; doch liegt hier noch in Anbetracht der Messungen von Mathias eine Frage vor, deren Entscheidung von Bedeutung ist.

Auf das bemerkenswerte Verhalten des einatomigen Quecksilbers sei nochmals verwiesen. Hier ändert sich b innerhalb eines Temperaturintervalles von mehr als 600° nur um 1 bis 2 Proc., und Bakker's Gleichung ist annähernd gültig. Es scheint hiernach, als ob eine Gasogenisirung der Molecüle für einatomige Elemente nicht stattfände.

6. Die Gasogenisirungswärme.

Nach unserer Hypothese findet sich für jede Temperatur in der flüssigen (wie gasförmigen) Phase ein bestimmtes Mengen-

1) J. Traube, Ann. d. Phys. 5. p. 554. 1901.

2) E. Mathias, Ann. de Chim. et Phys. 21. p. 69. 1890.

verhältnis gasogener und liquidogener Molecüle im Gleichgewicht. Dieses Mengenverhältnis, welches gleich ist der Gleichgewichtsconstante K, ist in einfachster Weise zu berechnen. Nach p. 297 ist

$$y = \frac{b_t}{b_0} - 1$$

der Bruchteil eines Grammmolecüles der Flüssigkeit, welches gasogenisirt ist, oder das Verhältnis der Anzahl gasogenisirter Molecüle im Verhältnis zu der Gesamtsumme gasogener und liquidogener Molecüle. Es ist danach die Gleichgewichtsconstante

$$K = \frac{y}{100 - y}.$$

Die Aenderung der Gleichgewichtsconstante mit der Temperatur gestattet uns nun aber mit Hülfe von van't Hoff's bekannter Gleichung

$$q = - R\,T^2 \frac{d \ln K}{d\,T},$$

welche integrirt auf die bequeme Form[1]) gebracht werden kann:

$$q = - \frac{4{,}584\,(\log K_2 - \log K_1)\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1}\ \text{cal.},$$

die bei der Gasogenisirung eines liquidogenen Grammmolecüles absorbirte Wärmemenge zu berechnen.

Diese Berechnung ist für eine Anzahl Stoffe mit Hülfe der Tabelle p. 284 von mir ausgeführt worden. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur sind die Aenderungen der Gleichgewichtsconstanten hinlänglich gross, um die Gleichung anwenden zu können. Die Temperaturintervalle $T_2 - T_1$ wurden von der kritischen Temperatur ausgehend innerhalb der Grenzen 30—80° gewählt.

Die folgende Tabelle enthält zunächst die berechneten Einzelwerte von q, sodann die Mittelwerte (abgesehen von den stark associirten Stoffen Methylalkohol, Essigsäure und Wasser) nach der Grösse geordnet; und daneben finden sich die nach Bakker's Formel nach p. 303 aus der Verdampfungswärme berechneten Gasogenisirungswärmen.

1) W. Nernst, Theoret. Chem. 2. p. 597. 1898.

	Gasogenisirungswärmen: Aus der Gleichgewichtsconstante			Mittelwert	Aus der Verdampfungswärme
i-Pentan	3300	3700		3500	4500
Aethyläther	4200	4200		4200	4800
Kohlenstofftetrachlorid	4900	—		4900	5400
Benzol	4400	5400		4900	5550
Methylformiat	4700	5800		5250	5500
Zinntetrachlorid	5100	5900		5500	6100
Fluorbenzol	4700	6800		5750	5800
Methylpropionat	5500	6600	5500	5900	5800
Chlorbenzol	6000	—		6000	6000
Aethylacetat	6000	7000	5800	6300	6000
n-Octan	6300	8600	7400	7400	6300
Methylalkohol	7000	—		7000	6900
Essigsäure	5300	6700		6000	5450
Wasser	—	—		—	7200

Wie man zunächst erkennt, zeigen sich aus leicht erklärlichen Gründen für die nach van't Hoff's Gleichung berechneten Absorptionswärmen zum Teil so erhebliche Abweichungen, dass man nur von einer *rohen* Annäherung der Mittelwerte sprechen darf.

Dennoch erscheint mir diese Tabelle von grosser Bedeutung zu sein. Nicht nur dem Vorzeichen und der Grössenordnung nach stimmen die auf zwei so verschiedenen Wegen berechneten Gasogenisirungswärmen überein, sondern der Gang der beiden Zahlenreihen ist unverkennbar derselbe.

Diese Tabelle dürfte daher wohl als ein sehr wertvolles Kriterium für die Richtigkeit meiner Hypothese angesehen werden können.

7. Die Theorie der Lösungen.

Nach unserer Hypothese ist das Molecül einer Flüssigkeit im allgemeinen nur dann verdampfbar, wenn dasselbe in den gasogenisirten Zustand[1]) übergeführt wurde. Daher ist der Dampfdruck einer homogenen Flüssigkeit in erster Linie der Zahl der gasogenen Teilchen proportional.

1) Sollte sich die hier aufgestellte Theorie bestätigen, so schlage ich vor, die gasogenen und liquidogenen Teilchen als *Gasonen* und *Fluidonen* zu bezeichnen.

Die Auflösung eines nicht flüchtigen Stoffes in einem Lösungsmittel bewirkt nun eine Verminderung des Dampfdruckes; dieses bedeutet im Sinne unserer Hypothese eine Verminderung der Zahl der gasogenen Teilchen oder der Verdampfungsfähigkeit der gasogenen Teilchen.

Bei den normalen Siedepunkten enthalten nun die verschiedenen Lösungsmittel die annähernd gleiche Anzahl gasogener Teilchen, etwa 9 Proc. auf die Gesamtzahl aller Teilchen berechnet.

Lösen wir nun einen Stoff, beispielsweise Zucker in Wasser, so haben wir gleichsam zwei Molecülgattungen gelöst: gasogene Wasserteilchen und Zuckermolecüle, die sich ständig treffen; danach liegt die Annahme nicht fern, dass vorübergehend *labile* Verbindungen zwischen Zuckermolecülen und gasogenen Teilchen eintreten, die auch in Anbetracht der auftretenden Contractionen sich als eine vorübergehende oder dauernde Liquidogenisirung der gasogenen Teilchen geltend machen könnten. Jedenfalls wird infolge dieser Bindungen ein Teil der gasogenisirten Teilchen an der Verdampfung verhindert. Nimmt man *labile* Verbindungen an, so wird in einem bestimmten Zeitmoment *ein* in Wasser gelöstes Zucker-, Harnstoff-, Alkoholmolecül auch nur *ein* gelöstes gasogenes Teilchen binden und für die Verdampfung unbrauchbar machen können. Hierfür spricht auch die früher von mir[1]) festgestellte Thatsache, der zufolge ein Grammmolecül eines beliebigen in Wasser gelösten Nichtleiters in verdünnter Lösung annähernd die gleiche Contraction des Wassers hervorbringt.

Diese einfachen Anschauungen führen ohne weiteres zu den Dampfdruckgesetzen von Raoult, und damit zu den Gesetzen der osmotischen Theorie.

Es sei p_0 der Dampfdruck eines Lösungsmittels, p_1 derjenige einer Lösung; die Zahl der gasogenen Teilchen des Lösungsmittels sei N, die Zahl der Teilchen des beliebigen gelösten, nicht flüchtigen Stoffs (Nichtleiters) sei n. Nimmt man alsdann an, dass in einem bestimmten Zeitmoment immer *ein* Teilchen dieses gelösten Stoffs mit *einem* gasogenen Teilchen

1) J. Traube, F. W. Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 4. p. 47. 1899; Wied. Ann. 62. p. 490. 1897.

verbunden ist — eine Annahme, zu der der Contractionssatz und die kinetische Theorie berechtigt —, so verhalten sich die Dampfdrucke wie die Zahl der verdampfbaren gasogenen Teilchen, d. i.

$$\frac{p_l}{p_0} = \frac{N-n}{N} \quad \text{oder} \quad \frac{p_0 - p_l}{p_0} = \frac{n}{N},$$

d. i. *das bekannte Gesetz von Raoult.*

Da ferner bei den Siedepunkten die Zahl der gasogenen Teilchen, berechnet auf die Gesamtzahl der Teilchen in den verschiedenen Lösungsmitteln, annähernd constant ist, so folgt auch in derselben Weise *das zweite Dampfdruckgesetz von Raoult,* welches besagt, *dass die relative Dampfdruckverminderung einer gleichen Anzahl Grammmolecüle beliebiger Stoffe in 100 Grammmolecülen beliebiger Lösungsmittel gelöst annähernd constant sein muss.*

Bei der nahen Beziehung von Siedepunkt, Gefrierpunkt, osmotischem Druck etc. zum Dampfdruck ergeben sich auch alle weiteren Sätze von van't Hoff's Theorie aus unserer Hypothese.

Da die Zahl der gasogenen Teilchen bei den normalen Siedepunkten nur etwa 9 Proc. und bei gewöhnlicher Temperatur für Wasser etc. noch weniger beträgt, so ergiebt sich hieraus die ungefähre Grenze der Concentrationen, bis zu welchen die Gesetze der osmotischen Theorie noch gültig sein können.

Von besonderem Interesse ist nun aber das Verhalten der Elektrolyte. Die Contraction, welche durch ein Grammmolecül Natriumchlorid, Natriumsulfat in verdünnter wässeriger Lösung herbeigeführt wird, ist nach meinen früheren Mitteilungen annähernd zweimal bez. dreimal so gross, als diejenige, welche ein Grammmolecül Alkohol, Zucker etc. hervorbringt; d. h. in die Sprache unserer Hypothese übersetzt, dass ein Molecül Natriumchlorid in verdünnter Lösung zwei gasogene Teilchen mit sich vereinigt und an der Verdampfung hindert. Bei dem elektrochemischen Gegensatz von Natrium und Chlor kann dies nicht weiter auffallen. Es ist hierbei aber für die Ableitung der osmotischen Formeln absolut gleichgültig, ob wir annehmen, dass Chlor und Natrium in dem Molecül stets verbunden bleiben, oder ob wir mit Clausius die *weit wahrscheinlichere* Annahme machen, dass ständige Dissociationen und

Associationen der gelösten Teilchen stattfinden. *Unter allen Umständen wird aber hier, ohne dass wir das Geringste von den Erfolgen der elektrolytischen Dissociationstheorie aufzugeben brauchen, die ganz unannehmbare Hypothese von Arrhenius entbehrlich, dass nur dissociirte Teilchen in den verdünntesten Lösungen umherschwimmen sollen, welche infolge ihrer grossen elektrischen Ladungen zwar unter Umständen (Diffusion etc.) eine elektrische, aber keine chemische Wirkung aufeinander ausüben sollen.*

Der hier hergestellte Gegensatz von elektrischen und chemischen Kräften ist für einen Chemiker durchaus unannehmbar in einer Zeit, wo die Chemie immer mehr bestrebt ist, oder sein sollte, die Gleichheit der elektrischen und chemischen Kräfte insbesondere bei Elektrolyten nachzuweisen.

Immer mehr häufen sich die Bedenken gegen die Theorie von Arrhenius, die ich von jeher bekämpft zu haben nicht bereue, und ich betrachte es daher als einen Erfolg der hier aus ganz fernliegenden Thatsachen abgeleiteten Hypothese, dass sie eine Rückkehr zu den alten Anschauungen von Clausius ermöglicht.

Wie weit die übrigen elektrischen Eigenschaften der Lösungen zu unserer Hypothese in Beziehung stehen, soll einstweilen offen gelassen werden. Wahrscheinlich ist es, dass die sehr grossen Contractionen, welche gelöste Salze in Methyl- wie auch Aethylalkohol hervorbringen[1]), mit dem Umstande zusammenhängen, dass der Unterschied eines gasogenen und liquidogenen Molecüles bei Methylalkohol etc. grösser ist als der gleiche Unterschied für Wasser.

8. Schlussbetrachtungen.

Es ist leicht einzusehen, dass die hier ausgesprochene Hypothese, sofern sie vor einer weiteren Prüfung bestehen sollte, auf die verschiedensten Erscheinungen des Gebietes der Gase und besonders der Flüssigkeiten nicht ohne Einfluss bleiben könnte.

---

1) J. Traube, F. W. Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 4. p. 6 u. 19. 1899.

Insbesondere wäre die Frage zu erwägen, ob nicht in *manchen* Fällen, in denen man auf Grund von Dampfdichtebeobachtungen oder osmotischen Methoden auf eine Vergrösserung des Molecüles schliesst, die Annahme zweier Molecülarten, welche verschiedenen Raum einnehmen, in Betracht kommen könnte.

Als Beispiel sei das Verhalten des Schwefeldampfes erwähnt.

Nach den Untersuchungen von H. Biltz[1]) nimmt dessen Dichte für niedere Temperaturen bis zu 800° ständig ab, und bleibt dann entsprechend der Formel S_2 constant. Der Schluss von Biltz, dass demgemäss im Dampfzustande nur Molecüle S_2 bestehen könnten, und die höheren Dichten dadurch zu stande kämen, „dass der Dampf noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sei", wird zwar mit Recht von Ramsay[2]) als nicht hinreichend bewiesen angesehen, indessen habe ich darauf hingewiesen[3]), dass auch Trouton's Gleichung nicht mit der Annahme grösserer Molecüle als S_2 im Einklang zu stehen scheint, und auch Bodenstein's Beobachtungen[4]) über die Geschwindigkeit der Schwefelwasserstoffbildung verdienen in dieser Hinsicht vielleicht einige Beachtung.

Ferner wäre das Gebiet der Löslichkeitserscheinungen, insbesondere die Gasabsorption, vom Standpunkte dieser Hypothese aus zu untersuchen. Manche Erscheinungen (Henry's Gesetz, das Verhalten der Mineralwässer etc.) sprechen dafür, dass Gasmolecüle in gasogener wie liquidogener Form sich lösen können. Auch käme in Betracht das Gebiet der Oberflächenspannung und dasjenige der specifischen Wärmen. Der Umstand, dass bei den Siedepunkten die specifische Wärme des Dampfes nicht gleich, sondern wesentlich geringer ist, als diejenige der Flüssigkeit, ist auf Grund der bisherigen Anschauungen sehr rätselhaft[5]), wird aber im Lichte der hier

1) H. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 940. 1888.
2) W. Ramsay, Zeitschr. f. phys. Chem. **34.** p. 67. 1889.
3) J. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **31.** p. 1564. 1898.
4) M. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **29.** p. 326. 1900.
5) W. Nernst, Theor. Chem. **2.** p. 62. 1898; G. N. Lewis, Zeitschr. f. phys. Chem. **32.** p. 379, 385, 387. 1900.

besprochenen Hypothese leicht verständlich. Endlich liegt es sehr nahe, gewisse merkwürdige Beobachtungen bei der kritischen Lösungstemperatur in engste Beziehung zu setzen zu obiger Hypothese, insbesondere die zuerst von Rothmund[1]) beschriebene Erscheinung einer starken Opalescenz, welche bei den meisten Flüssigkeitspaaren oberhalb der kritischen Lösungstemperatur eintritt. Eine Deutung dieser Erscheinungen fände man in der Annahme, dass hier zwei Molecülarten derselben Flüssigkeit vorliegen, deren Löslichkeit in der zweiten Flüssigkeit verschieden ist.

Berlin, Techn. Hochschule, Februar 1902.

1) V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**. p. 433. 1898; J. Friedländer, ibid. **38**. p. 385. 1901.

(Eingegangen 15. März 1902.)

4. *Studien zur Theorie der Lichterscheinungen;* *von A. Korn und K. Stoeckl.*

I. Das Zeeman'sche Phänomen.

Ein grosser Teil der Theorie der Lichterscheinungen lässt sich auf die Discussion der Lösungen von partiellen Differentialgleichungen der Form:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = k^2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

bei gegebenen Grenzbedingungen zurückführen. In diesen mathematischen Untersuchungen ist es im allgemeinen ziemlich gleichgültig, welche Grundvorstellungen man sich über die Lichterscheinungen macht, ob man die älteren elastischen Theorien oder die neueren elektromagnetischen Theorien zu Grunde legt. *Nicht* einordnen lassen sich in diesen Teil der theoretischen Optik gerade diejenigen Erscheinungen, welche geeignet sind, uns einen Einblick in den Zusammenhang mit anderen physikalischen Erscheinungen und damit auch einen Einblick in die Mechanik der optischen Phänomene zu gewähren, so vor allem:

I. Die magneto-optischen Erscheinungen:
  das Phänomen von Zeeman,
  die magnetische Drehung der Polarisationsebene,
  das Phänomen von Kerr.

II. Die Erscheinungen der Dispersion.

III. Die Aberration des Lichtes.

Gerade mit diesen Erscheinungen werden sich unsere theoretischen Studien befassen, und zwar stellen wir uns von vornherein auf *den* Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie, bei welchem der Lichtvector (der Vector der elastischen Verrückung in den früheren Theorien) mit dem Vector der elektrischen Kraft (X, Y, Z bei Hertz) proportional angenommen wird.

Wir werden dabei zeigen, dass die mechanischen Vorstellungen über die elektrischen Erscheinungen, welche der

hydrodynamischen Theorie zu Grunde liegen, sich ganz besonders zur Klärung der zu analysirenden Erscheinungen eignen.

Nach diesen Vorstellungen sind an jeder Stelle eines elektromagnetischen Feldes (mechanische) Geschwindigkeiten von der folgenden analytischen Form vorhanden:

$$(A) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + u_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ v = v_0 + v_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + v_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \\ w = w_0 + w_1 \cos \frac{t}{T} 2\pi + w_2 \sin \frac{t}{T} 2\pi, \end{cases}$$

wo T eine gegen die Schwingungsdauer der Lichtschwingungen des sichtbaren Spectrums ausserordentlich kleine Zeitdauer vorstellt; $u_0\, v_0\, w_0$ werden als die sichtbaren Geschwindigkeiten bezeichnet, $u_1\, v_1\, w_1$ sind (bei den Bezeichnungen von Hertz) mit $X\,Y\,Z$, $u_2\, v_2\, w_2$ mit $L\,M\,N$ proportional.

Der Aether wird als eine (für rasche Bewegungen) incompressible Flüssigkeit, ein Leiter als ein mit Reibung begabtes continuirliches Massensystem vorausgesetzt, ein Dielektricum im allgemeinsten Sinne des Wortes besteht aus dem Aether und eingelagerten leitenden Teilchen, die aber im allgemeinen in genügender Entfernung voneinander sind, sodass die Reibungskräfte[1]) nicht ins Spiel kommen.

Bei diesen Vorstellungen wird eine ebene, transversale und homogene Lichtwelle in der Richtung der z-Axe analytisch durch die Formeln dargestellt:

$$(B) \quad \begin{cases} u_1 = a \cos \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{\lambda} + \delta\right) 2\pi, \\ v_1 = b \cos \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{\lambda} + \varepsilon\right) 2\pi, \\ w_1 = 0, \end{cases}$$

wo $a\, b\, \tau\, \lambda\, \delta\, \varepsilon$ Constanten sind, τ als die Schwingungsdauer, λ als die Wellenlänge für die betreffende Lichtwelle bezeichnet wird; ist $b = 0$, so heisst die Welle in der Richtung der y-Axe

1) Die Maxwell'schen Abstossungskräfte umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung.

polarisirt, ist $a = 0$, so heisst sie in der Richtung der x-Axe polarisirt. Unter diesen Grundvorstellungen werden wir die Maxwell'schen Ideen in einer rein mechanischen Richtung weiterführen.

Wir beginnen mit dem Zeeman'schen Phänomen, dessen Entdeckung gerade durch die elektromagnetische Theorie, im besonderen durch die bedeutenden theoretischen Arbeiten von Lorentz[1]) veranlasst worden ist.

§ 1.

Die von Zeeman[2]) entdeckten Erscheinungen, um deren Erklärung es sich handelt, sind folgende:

Die Farbe (d. h. die Schwingungsdauer) der von einer Lichtquelle ausgehenden Lichtschwingungen kann durch ein starkes Magnetfeld beeinflusst werden. Dies äussert sich dadurch, dass die den Eigenschwingungen eines leuchtenden Gases entsprechenden Spectrallinien durch ein starkes Magnetfeld in zwei, drei oder vier getrennte Linien zerlegt werden können, und zwar ist im Einzelnen die Erscheinung folgendermaassen:

1. Nimmt man die Richtung der Lichtwelle zur z-Axe und ist das magnetische Feld $\parallel$ der z-Axe, so teilt sich die Linie in zwei in Bezug auf die ursprüngliche symmetrische Linien, von denen die eine links, die andere rechts circular polarisirt ist.

2. Ist das magnetische Feld $\parallel$ der x-Axe, so ergeben sich drei Linien, von denen die eine, mit der ursprünglichen zusammenfallende, in der Richtung der y-Axe polarisirt ist, während die beiden übrigen, symmetrisch zur ursprünglichen Linie, Polarisation in der Richtung der x-Axe aufweisen; in einigen Fällen ist es Cornu[3]) gelungen, auch die mittlere, Polarisation in der Richtung der y-Axe zeigende Linie in

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leyden 1895.

2) P. Zeeman, Phil. Mag. (5) **43**. p. 226. 1897; Éclair. électr. **11**. p. 513. 1897 und **13**. p. 274. 1897.

3) A. Cornu, Compt. rend. **126**. 1898; Éclair. électr. **14**. p. 185. 1898.

zwei zur ursprünglichen symmetrische Linien mit Polarisation in der Richtung der y-Axe zu zerlegen. In anderen Fällen ergiebt sich nach Becquerel und Deslandres[1]) ein Triplet, dessen mittlere Linie in der Richtung der y-Axe polarisirt ist, während die beiden äusseren Linien Polarisation in der Richtung der x-Axe aufweisen.

Die bisherigen Erklärungen[2]) beruhen auf den Ideen von Lorentz, nach welchen die elektrischen Erscheinungen von positiven und negativen Elementarteilchen hervorgerufen werden, durch deren Lage und Bewegung das elektromagnetische Feld bestimmt ist.

Die Erklärung, welche wir hier entwickeln werden, geht auf die in den Faraday-Maxwell'schen Ideen, ganz besonders in Maxwell's grossem Werke wieder und immer wieder auftauchende — in keinem Zusammenhang mit den Formeln des Systems stehende — Vorstellung zurück, dass an einem magnetischen Teilchen etwas wie eine *Rotation* um seine Axe mit einer dem Momente proportionalen Rotationsgeschwindigkeit vor sich gehe. Diese Vorstellung drängte sich den beiden Forschern in zwingender Weise bei den Versuchen auf, die Drehung der Polarisationsebene durch ein magnetisches Feld zu erklären. Dieselbe Vorstellung ist auch geeignet, das Zeeman'sche Phänomen der elektromagnetischen Lichttheorie unterzuordnen, und es ist unzweifelhaft, dass Faraday seine — damals allerdings erfolglosen — Versuche, einen Einfluss des magnetischen Feldes auf die Farbe einer Lichtwelle zu erhalten, im Anschluss an die aus dieser Vorstellung sich ergebenden theoretischen Folgerungen angestellt hat.

Es gelingt, mit Hülfe dieser Faraday-Maxwell'schen Hypothese, dass magnetische Teilchen um ihre Axen Rotationen ausführen, deren Geschwindigkeiten ihren bez. Momenten proportional sind, die Zeeman'schen Doublets und Triplets aus den Formeln der Maxwell'schen Theorie abzuleiten; wir

1) H. Becquerel u. H. Deslandres, Éclair. électr. 15. p. 173. 1898.

2) Man vgl. neben den Ausführungen Zeeman's auch H. Poincaré, Électricité et optique, 1901; ferner A. A. Michelson, Phil. Mag. 44. p. 109. 1897; G. F. Fitzgerald, Proc. Roy. Soc. 63. p. 31. 1898; W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 345. 1899.

werden uns hierbei einer Methode bedienen, welche Drude[1]) bei seiner eleganten Entwickelung der Dispersionstheorie benutzt hat, und in jedem Dielektricum die eingelagerten leitenden Teilchen auch als magnetische Teilchen ansehen, deren Axen ungeordnet liegen, wenn kein magnetisches Feld vorhanden ist, während die Axen durch ein magnetisches Feld gerichtet werden.

Für diese Untersuchung machen wir zunächst von den besonderen mechanischen Vorstellungen über die elektrischen Erscheinungen der hydrodynamischen Theorie gar keinen Gebrauch, sondern benutzen lediglich die Formeln der Maxwell'schen Theorie in Verbindung mit der soeben erwähnten Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese.

Wir gehen hierauf aber einen Schritt weiter und zeigen, dass auf Grund der hydrodynamischen Theorie diese Faraday-Maxwell'sche Annahme ihrer Eigenschaft als einer völlig neu zu den Formeln der Maxwell'schen Theorie hinzuzunehmender Hypothese entkleidet werden kann und eine rein mechanische Deutung zulässt: Jedes mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit rotirende Teilchen (ein für uns wichtiges Beispiel ist die Erde) ist infolge der universellen Pulsationen, welche man als die Ursache der Gravitation auffassen kann, auch ein magnetisches Teilchen[2]), dessen Axe mit der Rotationsaxe zusammenfällt und dessen Moment der Rotationsgeschwindigkeit proportional ist. Die in dem dielektrischen Medium eingelagerten Teilchen werden mit Rotationen begabt sein, deren Axen im allgemeinen ganz ungeordnet liegen werden; d. h. nach dem obigen haben wir in dem Dielektricum eingelagerte magnetische Teilchen, die um ihre Axen Rotationen ausführen, und diese Axen sind im allgemeinen ungeordnet; wenn aber ein magnetisches Feld vorhanden ist, so werden diese Axen gerichtet, und wir gelangen so zu einer rein mechanischen Erklärung der Faraday-Maxwell'schen Vorstellung, durch welche man die Zeeman'schen Doublets und Triplets aus der elektromagnetischen Lichttheorie ableiten kann; wir

1) P. Drude, Physik des Aethers, p. 518ff. Stuttgart 1894.

2) A. Korn, Sitzungsber. d. math.-phys. Kl. d. bayer. Akad. d. Wissensch. 28. p. 129. 1898.

werden am Schluss zeigen, wie auch die Cornu'schen Quadruplets auf Grund der hydrodynamischen Theorie der elektrischen Erscheinungen einer einfachen Erklärung fähig sind.

§ 2.

Wir geben zunächst die Ableitung der Formeln für das Zeeman'sche Doublet und Triplet aus der elektromagnetischen Theorie mit Hülfe der Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese.

Wir greifen ein leitendes Teilchen heraus, welches in einem Dielektricum eingelagert ist, etwa in der Form eines dünnen Blättchens senkrecht zur x-Axe. Durch irgend eine Anfangsursache sei eine Strömung von der einen zu der anderen (zur x-Axe senkrechten) Grenzfläche erzeugt, dann gilt für die Stromcomponente i_x in der Richtung der x-Axe die Gleichung:

$$(1) \qquad i_x \cdot w = V_1^x - V_2^x - l \cdot \frac{d\, i_x}{d\, t},$$

in der w und l Constanten sind, während $V_1^x - V_2^x$ die Potentialdifferenz der beiden zur x-Axe senkrechten Grenzflächen vorstellt, eine Formel, zu der man auf Grundlage jeder der vorhandenen Theorien der elektrischen Erscheinungen gelangt[1]), und ebenso muss die Formel:

$$(2) \qquad i_x = -C \frac{d(V_1^x - V_2^x)}{d\,t} \text{ [2])}$$

aus jeder Theorie folgen, wenn man wieder unter C eine Constante versteht.

Denken wir uns das leitende Teilchen als einen Würfel, dessen Seitenflächen bez. der $y z$-, $z x$-, $x y$-Ebene parallel sind, so können wir entsprechend (1) und (2) die beiden Formelgruppen aufstellen:

$$(1') \qquad \begin{cases} i_x w = V_1^x - V_2^x - l \cdot \dfrac{d\, i_x}{d\, t}, \\ i_y w = V_1^y - V_2^y - l \cdot \dfrac{d\, i_y}{d\, t}, \\ i_z w = V_1^z - V_2^z - l \cdot \dfrac{d\, i_z}{d\, t}; \end{cases}$$

1) Man vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, Formel (62), p. 521 (in derselben ist $X' = 0$ zu setzen).

2) l. c. Formel (63), p. 521.

$$(2') \quad \begin{cases} i_x = -C\dfrac{d(V_1^x - V_2^x)}{dt}, \\ i_y = -C\dfrac{d(V_1^y - V_2^y)}{dt}, \\ i_z = -C\dfrac{d(V_1^z - V_2^z)}{dt}, \end{cases}$$

wo $i_x i_y i_z$ die Stromcomponenten in Richtung bez. der x-, y-, z-Axe und $V_1^x - V_2^x$, $V_1^y - V_2^y$, $V_1^z - V_2^z$ die Potentialdifferenzen der beiden bez. zur x-, y-, z-Axe senkrechten Grenzflächen vorstellen. Durch Elimination dieser Potentialdifferenzen ergiebt sich aus (1′) und (2′):

$$(3) \quad \begin{cases} a i_x + b\dfrac{d i_x}{dt} + c\dfrac{d^2 i_x}{dt^2} = 0, \\ a i_y + b\dfrac{d i_y}{dt} + c\dfrac{d^2 i_y}{dt^2} = 0, \\ a i_z + b\dfrac{d i_z}{dt} + c\dfrac{d^2 i_z}{dt^2} = 0, \end{cases}$$

wo a, b, c Constanten sind, und diese Gleichungen würden sich auch ergeben, wenn wir das Teilchen z. B. in Kugelform vorausgesetzt hätten.

Wenn die Constante b Null wäre, so würden nach den Gleichungen (3) dem Teilchen Eigenschwingungen mit der Schwingungsdauer:

$$(4) \quad \tau = 2\pi\sqrt{\frac{c}{a}}$$

möglich sein, ist $b \neq 0$, so werden diese Eigenschwingungen, wenn einmal erregt, mit der Zeit mehr oder weniger rasch abklingen, sodass die — im allgemeinen als sehr klein anzunehmende — Constante b/c die Fähigkeit des Teilchens misst, die Eigenschwingung zu zerstören, und eine ganz besonders wichtige Rolle für die *anomale* Dispersion spielt.

Wir wollen jetzt die Voraussetzung hinzunehmen, dass das Teilchen nicht in Ruhe ist, sondern sehr rasche Rotationen mit den Rotationsgeschwindigkeiten π', χ', ϱ' bez. um Axen ausführt, welche der x-, y-, z-Axe parallel sind.

Die Gleichungen (1′) sind dann etwas complicirter und lauten — auch diese Formeln ergeben sich aus allen Theorien der elektrischen Erscheinungen:

$$(5)\quad \begin{cases} i_x \,.\, w = V_1^x - V_2^x - l \cdot \dfrac{d\,i_x}{d\,t} + l\,.\,(\varrho' i_y - \chi' i_z)\,, \\ i_y \,.\, w = V_1^y - V_2^y - l \cdot \dfrac{d\,i_y}{d\,t} + l\,.\,(\pi' i_z - \varrho' i_x)\,, \\ i_z \,.\, w = V_1^z - V_2^z - l \cdot \dfrac{d\,i_z}{d\,t} + l\,.\,(\chi' i_x - \pi' i_y)\,; \end{cases}$$

combinirt man jetzt diese Gleichungen (5) [an Stelle von (1')] mit den Gleichungen (2'), um die Potentialdifferenzen zu eliminiren, so folgt:

$$(6)\quad \begin{cases} a\,i_x + b\,\dfrac{d\,i_x}{d\,t} + c\,\dfrac{d^2 i_x}{d\,t^2} = c\left\{\varrho'\,\dfrac{d\,i_y}{d\,t} - \chi'\,\dfrac{d\,i_z}{d\,t}\right\}, \\ a\,i_y + b\,\dfrac{d\,i_y}{d\,t} + c\,\dfrac{d^2 i_y}{d\,t^2} = c\left\{\pi'\,\dfrac{d\,i_z}{d\,t} - \varrho'\,\dfrac{d\,i_x}{d\,t}\right\}, \\ a\,i_z + b\,\dfrac{d\,i_z}{d\,t} + c\,\dfrac{d^2 i_z}{d\,t^2} = c\left\{\chi'\,\dfrac{d\,i_x}{d\,t} - \pi'\,\dfrac{d\,i_y}{d\,t}\right\}; \end{cases}$$

oder wenn man die erfahrungsmässig ausserordentlich kleine Grösse b/c vernachlässigt:

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 i_x}{d\,t^2} = -\left(\dfrac{2\,\pi}{\tau}\right)^2 i_x + \left\{\varrho'\,\dfrac{d\,i_y}{d\,t} - \chi'\,\dfrac{d\,i_z}{d\,t}\right\}, \\ \dfrac{d^2 i_y}{d\,t^2} = -\left(\dfrac{2\,\pi}{\tau}\right)^2 i_y + \left\{\pi'\,\dfrac{d\,i_z}{d\,t} - \varrho'\,\dfrac{d\,i_x}{d\,t}\right\}, \\ \dfrac{d^2 i_z}{d\,t^2} = -\left(\dfrac{2\,\pi}{\tau}\right)^2 i_z + \left\{\chi'\,\dfrac{d\,i_x}{d\,t} - \pi'\,\dfrac{d\,i_y}{d\,t}\right\}, \end{cases}$$

wo τ die Schwingungsdauer der Eigenschwingung des Teilchens im Falle $\pi' = \chi' = \varrho' = 0$ vorstellt.

Denken wir uns jetzt eine grosse Anzahl von ungeordnet rotirenden Teilchen in einem magnetischen Felde, so werden nach der Faraday-Maxwell'schen Rotationshypothese oder nach der hydrodynamischen Theorie der magnetischen Teilchen $\pi' \chi' \varrho'$ [1]) bez. mit den magnetischen Componenten $\alpha\,\beta\,\gamma$ des Feldes proportional sein

$$(8)\quad \begin{cases} \pi' = \varkappa\,.\,\alpha\,, \\ \chi' = \varkappa\,.\,\beta\,, \\ \varrho' = \varkappa\,.\,\gamma\,, \end{cases}$$

wo $\varkappa$ eine Constante vorstellt, und die Gleichungen (7) werden in die drei (auch von Zeeman erhaltenen) Relationen übergehen:

---

1) Streng genommen die Mittelwerte von $\pi' \chi' \varrho'$.

$$(9)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 X}{d t^2} = -\left(\dfrac{2\pi}{\tau}\right)^2 X + \varkappa\left\{\gamma \dfrac{d Y}{d t} - \beta \dfrac{d Z}{d t}\right\}, \\ \dfrac{d^2 Y}{d t^2} = -\left(\dfrac{2\pi}{\tau}\right)^2 Y + \varkappa\left\{\alpha \dfrac{d Z}{d t} - \gamma \dfrac{d X}{d t}\right\}, \\ \dfrac{d^2 Z}{d t^2} = -\left(\dfrac{2\pi}{\tau}\right)^2 Z + \varkappa\left\{\beta \dfrac{d X}{d t} - \alpha \dfrac{d Y}{d t}\right\}, \end{cases}$$

unter Einführung des in Leitern mit $(i_x i_y i_z)$ proportionalen Hertz'schen Vectors $(X Y Z)$ der elektrischen Kraft.

§ 3.

Die Ableitung des Zeeman'schen Doublets erfolgt nun in bekannter Weise aus den Gleichungen (9). Ist die Schwingungsdauer einer in der Richtung des magnetischen Feldes (die wir zur z-Axe nehmen wollen) fortschreitenden homogenen ebenen Welle zu finden, so hat man (vgl. p. 313):

$$(10)\quad \begin{cases} X = a\cos\left(\dfrac{t}{T} - \dfrac{z}{\lambda} + \delta\right) 2\pi, \\ Y = b\cos\left(\dfrac{t}{T} - \dfrac{z}{\lambda} + \varepsilon\right) 2\pi, \\ Z = 0, \end{cases}$$

$$(11)\quad \alpha = \beta = 0$$

zu setzen, dann ergeben sich aus den vereinfachten Gleichungen (9):

$$(12)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 X}{d t^2} = -\left(\dfrac{2\pi}{\tau}\right)^2 X + \varkappa\gamma \dfrac{d Y}{d t}, \\ \dfrac{d^2 Y}{d t^2} = -\left(\dfrac{2\pi}{\tau}\right)^2 Y - \varkappa\gamma \dfrac{d X}{d t} \end{cases}$$

die folgenden möglichen Lösungen:

$$(13\text{a})\quad \begin{cases} X_1 = a\cos\left(\dfrac{t}{T_1} - \dfrac{z}{\lambda} + \delta\right) 2\pi, \\ Y_1 = a\sin\left(\dfrac{t}{T_1} - \dfrac{z}{\lambda} + \delta\right) 2\pi; \end{cases}$$

$$(13\text{b})\quad \begin{cases} X_2 = a\cos\left(\dfrac{t}{T_2} - \dfrac{z}{\lambda} + \delta\right), \\ Y_2 = -a\sin\left(\dfrac{t}{T_2} - \dfrac{z}{\lambda} + \delta\right), \end{cases}$$

in denen

$$(14\text{a})\quad T_1 = \tau\left(1 + \frac{\varkappa}{4\pi}\cdot\gamma\cdot\tau\right),$$

$$(14\text{b})\quad T_2 = \tau\left(1 - \frac{\varkappa}{4\pi}\cdot\gamma\cdot\tau\right)$$

zu setzen ist, und a, δ beliebige Constanten vorstellen. Es müssen sich also an Stelle der ursprünglichen — der Schwingungsdauer τ entsprechenden — Spectrallinie zwei — T_1 und T_2 entsprechende — zur ursprünglichen symmetrischen Linien ergeben, von denen die eine linke, die andere rechte Circularpolarisation aufweist.

§ 4.

Wir nehmen jetzt ein magnetisches Feld in der Richtung der x-Axe an, also

$$\beta = \gamma = 0, \tag{15}$$

sodass die Gleichungen (9) in die folgenden übergehen:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d^2 X}{d t^2} &= -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 X, \\ \frac{d^2 Y}{d t^2} &= -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 Y + \varkappa . \alpha \frac{d Z}{d t}, \\ \frac{d^2 Z}{d t^2} &= -\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 Z - \varkappa . \alpha \frac{d Y}{d t}, \end{aligned}\right. \tag{16}$$

und fragen jetzt nach den möglichen homogenen, ebenen Wellen, welche mit der Fortpflanzungsrichtung parallel der z-Axe möglich sind.

Wollten wir rein transversale Wellen haben, so müsste $Z = 0$ sein, und die Gleichungen (16) würden uns in keiner Weise das Triplet, das in diesem Falle im allgemeinen beobachtet wird, erklären können.[1])

Eine solche absolute Ausschliessung longitudinaler Componenten[2]) ist aber eigentlich durchaus nicht gerechtfertigt; die Erfahrung ergiebt, dass dieselben ausserordentlich klein sein müssen, aber für die Eigenschwingungen eines Teilchens — gewissermaassen in statu nascendi — darf wohl von der Möglichkeit einer solchen longitudinalen Componente nicht abgesehen werden, zumal neuere Ideen über Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen etc. gleichfalls mit Erfolg auf die Möglichkeit

1) Vgl. H. Poincaré, Électricité et optique, p. 554. 1901.

2) Man vgl. übrigens hierzu den Kunstgriff von W. Voigt in seiner Arbeit, Wied. Ann. 67. p. 345. 1899, zur Elimination der longitudinalen Componente.

von Wellen mit longitudinalen Componenten zurückgekommen sind, und endlich spricht zu gunsten einer solchen Möglichkeit gerade die Erklärung des Zeeman'schen Triplets.

Gestattet man nämlich longitudinale Componenten, also $Z \neq 0$, so ergeben sich ausser der durch die Gleichung:

$$(17_1) \qquad \begin{cases} X = a \cos\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{\lambda} + \delta\right) 2\pi, \\ Y = Z = 0 \end{cases}$$

dargestellten, zur Richtung des Feldes senkrecht polarisirten Welle mit der ursprünglichen Schwingungsdauer τ noch die beiden folgenden Lösungen:

$$(17_2\,a) \qquad \begin{cases} X = 0, \\ Y = b \cos\left(\frac{t}{\tau_1} - \frac{z}{\lambda} + \varepsilon\right) 2\pi, \\ Z = b \sin\left(\frac{t}{\tau_1} - \frac{z}{\lambda} + \varepsilon\right) 2\pi; \end{cases}$$

$$(17_2\,b) \qquad \begin{cases} X = 0, \\ Y = b \cos\left(\frac{t}{\tau_2} - \frac{z}{\lambda} + \varepsilon\right) 2\pi, \\ Z = -b \sin\left(\frac{t}{\tau_2} - \frac{z}{\lambda} + \varepsilon\right) 2\pi, \end{cases}$$

in denen:

$$(18\,a) \qquad \tau_1 = \tau\left(1 + \frac{\varkappa}{4\pi} \alpha \tau\right),$$

$$(18\,b) \qquad \tau_2 = \tau\left(1 - \frac{\varkappa}{4\pi} \alpha \tau\right)$$

zu setzen ist und $a\, b\, \delta\, \varepsilon$ beliebige Constanten vorstellen.

Es ergeben sich somit ausser der (17_1) entsprechenden, mit der ursprünglichen zusammenfallenden, senkrecht zum Felde polarisirten Linie zwei zur ursprünglichen symmetrische, in der Richtung des Feldes polarisirte — τ_1 und τ_2 entsprechende — Linien, das Triplet Zeeman's.

Es handelt sich jetzt noch um die Erklärung des Cornu'schen Quadruplets und des von Becquerel und Deslandres beobachteten inversen Triplets. Für diese Erscheinungen besteht wohl bisher — abgesehen von der nicht gerade einfachen

Theorie der complexen Ionen[1]) — keine Ableitung aus der elektromagnetischen Theorie des Lichtes; um zu zeigen, dass die hydrodynamischen Vorstellungen eine solche Erklärung ohne grössere Schwierigkeiten gestatten, wollen wir uns im folgenden Paragraphen eine kurze Abschweifung zu diesen Vorstellungen erlauben.

§ 5.

In der hydrodynamischen Theorie existiren an jeder Stelle mechanische Geschwindigkeiten von der Form (A) p. 313, und die Gleichungen (1) bis (7) folgen daselbst, wenn man nur für $i_x\, i_y\, i_z$ die Grössen

$$u_1 \; v_1 \; w_1$$

setzt, die im Leiter bis auf ausserordentlich kleine Grössen mit den Wirbelcomponenten:

$$(19) \quad \begin{cases} \mathfrak{u}_2 = \dfrac{\partial w_2}{\partial y} - \dfrac{\partial v_2}{\partial z}, \\ \mathfrak{v}_2 = \dfrac{\partial u_2}{\partial z} - \dfrac{\partial w_2}{\partial x}, \\ \mathfrak{w}_2 = \dfrac{\partial v_2}{\partial x} - \dfrac{\partial u_2}{\partial y} \end{cases}$$

proportional sind und die Stromcomponenten im Leiter darstellen.

Denken wir uns nun ein Teilchen mit der grossen Rotationsgeschwindigkeit π' um eine zur x-Axe parallele Axe rotirend und positiv bez. negativ geladen, also nach der hydrodynamischen Vorstellung der Formel:

$$(20) \quad R = R_0 \pm A \sin \frac{t}{T} 2\pi,$$

entsprechend pulsirend (R Radius des Teilchens, $R_0\, A$ Constanten), so muss zu der Rotationsgeschwindigkeit π' noch die schwingende Rotationsgeschwindigkeit

$$(21) \quad \pm\, C . A \pi' \sin \frac{t}{T} 2\pi$$

---

1) Man vgl. z. B. H. Poincaré, Électricité et optique, p. 555ff.

hinzukommen, wo C eine Constante vorstellt, d. h. eine elektrische Strömung mit einer Intensität, proportional

$$\pm C A \pi',$$

in der Richtung der x-Axe.

Haben wir nun in unserem Dielektricum nicht elektrisch neutrale, sondern positiv und negativ geladene Teilchen, so wird in dem Falle

$$\beta = \gamma = 0,$$

$$Y = Z = 0,$$

die Gleichung:

$$\frac{d^2 X}{d t^2} = - \left(\frac{2 \pi}{\tau}\right)^2 X$$

zu ersetzen sein durch die folgende:

$$\frac{d^2 X}{d t^2} = - \left(\frac{2 \pi}{\tau}\right)^2 X \pm A . \pi', \tag{22}$$

wo A mit den elektrischen Ladungen der — gewissermaassen als dissociirt anzunehmenden — im Dielektricum eingelagerten leitenden Teilchen proportional ist.

Nun ist π' proportional mit α, die Ladungen A müssen naturgemäss mit der Stromcomponente X proportional sein, und wir erhalten:

$$\frac{d^2 X}{d t^2} = - \left(\frac{2 \pi}{\tau}\right)^2 X \pm \mathfrak{c} . \alpha . X, \tag{23}$$

wo $\mathfrak{c}$ eine Constante vorstellt.

Diese Gleichung erklärt nun sofort das Cornu'sche Quadruplet, da sich nun an der Stelle der (17_1) entsprechenden Linie zwei senkrecht zum Felde polarisirte Linien — symmetrisch zur ursprünglichen — ergeben.

Zur Erklärung des inversen Triplets von Becquerel und Deslandres ist nur zu bemerken, dass hier in der mittleren Linie die $(17_2\,a)$, $(17_2\,b)$ entsprechenden Linien vereinigt sind, während die beiden (23) entsprechenden Linien auseinandergetreten sind.

Weitere, zuerst von Michelson[1]) beobachtete Anomalien des Zeemaneffectes sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass die betreffende Linie von vornherein nicht einfach ist, sondern aus einer Anzahl sehr nahe benachbarter discreter Linien besteht, worauf besonders von O. Lummer und E. Gehrcke hingewiesen worden ist.[2])

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. 44. p. 109. 1897.

2) O. Lummer u. E. Gehrcke, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin p. 11. 1902.

(Eingegangen 1. März 1902.)

5. *Ueber das Kraftfeld einer sich gleichförmig bewegenden Ladung;*
von A. H. Bucherer.

Die Kräfte, welche durch die Bewegung eines geladenen Körpers erzeugt werden, beanspruchen besonderes Interesse, weil dieselben nicht nur bei den eigentlichen magnetischen und elektrischen Erscheinungen, sondern auch bei allen Strahlungsvorgängen eine wichtige Rolle spielen.

Von diesen Kräften habe ich speciell die sogenannte mechanische Kraft einer Untersuchung unterzogen, d. h. diejenige Kraft, welche auf eine an der Bewegung teilnehmende Einheitsladung im Felde des bewegten geladenen Körpers ausgeübt wird. Bevor ich die Feldgleichungen anschreibe, führe ich kurz die Hypothesen an, die ihnen zu Grunde liegen. Der Aether wird als ruhend angenommen. Entsprechend den von vielen Physikern und besonders von H. A. Lorentz entwickelten Anschauungen werden die elektrischen und magnetischen Erscheinungen als durch Elektronen bedingt erklärt. Abweichend von Lorentz werden sämtliche Arten von Strömen als Abarten von „Verschiebungsströmen" aufgefasst, wie näher erläutert werden soll. Dies geschieht im Bestreben einer einheitlichen Auffassung des Vorganges der Stromerzeugung. Bekanntlich hatte Fitzgerald die ursprüngliche Stromgleichung Maxwell's durch ein Zusatzglied erweitert; einerseits um dem Convectionsstrom Rechnung zu tragen, andererseits um der Bedingung einer solenoidalen Verteilung des Stromes zu genügen. Für den Fall einer Bewegung eines geladenen Körpers wäre die Stromgleichung nach Fitzgerald in leicht verständlichen Vectorsymbolen, wenn wir den Strom mit $\mathfrak{S}$, die elektrische Verschiebung mit $\mathfrak{D}$, die Geschwindigkeit mit $\mathfrak{u}$, die Dichte der wahren Elektricität mit ϱ bezeichnen:

$$\mathfrak{S} = \frac{d\,\mathfrak{D}}{d\,t} + \varrho\,\mathfrak{u}.$$

Es würde sich also der Verschiebungsstrom mit dem Convectionsstrom zu einem solenoidal verteilten Gesamtstrom vereinigen. Nun sind aber ein Verschiebungsstrom und die Convection einer Ladung zwei so heterogene Dinge, dass die Bemühung der Vorstellungskraft, diese zu einem einheitlichen Ganzen zu verbinden, nicht glücken kann. Die erweiterte Maxwell'sche Gleichung für den vollständigen Strom:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{c} + \frac{d\mathfrak{D}}{dt} + \varrho\,\mathfrak{u},$$

wo $\mathfrak{c}$ den Leitungsstrom bedeutet, hat ausserdem den Nachteil, dass sie die von Röntgen experimentell nachgewiesenen Ströme nicht mit einschliesst, welche bei der Bewegung eines Dielektricums in einem ruhenden elektrischen Felde entstehen. In diesem Falle ist nämlich — wenigstens bei der von Röntgen getroffenen Anordnung — die zeitliche Aenderung der Verschiebung gleich Null, während weder eine Convection einer Ladung noch ein Leitungsstrom vorhanden ist. Diese Erwägungen führten mich dazu, das Wesen der Stromerzeugung in allen Fällen als durch eine bestimmte Bewegung der Verschiebungslinien in Aether bedingt zu erkennen, wobei unter Bewegung eine absolute, d. h. eine Ortsveränderung in einem im Aether ruhenden Coordinatensystem verstanden ist. Ist nämlich $\mathfrak{u}$ die Geschwindigkeit dieser Bewegung und ist $\mathfrak{D}'$ derjenige Teil der Verschiebung, welcher an der Bewegung teil nimmt, so ist in allen Fällen, also auch bei einem stationären Leitungsstrom, den wir uns durch die Bewegung der Elektronen erzeugt denken:

(1) $$\mathfrak{S} = \operatorname{curl}[\mathfrak{u}\,\mathfrak{D}'].$$

Bei einem gewöhnlichen Verschiebungsstrom kommt es daher nicht darauf an, dass in einem Punkte des dielektrischen Mediums eine zeitliche Aenderung der Grösse der Verschiebung stattfindet, sondern dass die Verschiebungslinien sich so bewegen, dass der Vector $[\mathfrak{u}\,\mathfrak{D}']$ eine wirbelartige Verteilung erhält. Für die von Röntgen erzeugten Ströme ist:

(2) $$\mathfrak{S} = \operatorname{curl}[\mathfrak{u}\,\mathfrak{D}'] = \frac{K-1}{K}\operatorname{curl}[\mathfrak{u}\,\mathfrak{D}],$$

wo K die dielektrische Constante bedeutet. In dieser Gleichung wäre zunächst ein Wort zur Erklärung der Einführung

der Dielektricitätsconstante nötig. Denn wenn man sich auf den Standpunkt der Elektronentheorie stellt, erfordert diese Constante eine besondere physikalische Deutung, ebenso wie μ, die magnetische Permeabilität. Ein näheres Eingehen hierauf würde aber zur Erörterung der sehr complicirten Beziehungen zwischen Aether, Materie und Elektronen führen, weshalb ich mich hier darauf beschränke, bei K und μ nur an den durch Messungen festgestellten Zahlenwert zu denken. $\mathfrak{D}$ besteht aus zwei Summanden, wovon der eine dem ruhenden Aether an und für sich zukommt und numerisch der daselbst herrschenden elektrischen Kraft gleich ist und der andere Teil von der Anwesenheit des Dielektricums herrührt. Bewegt man nun ein Dielektricum in einem ruhenden elektrostatischen Feld, so wird angenommen, dass der vom Dielektricum herrührende Teil der Verschiebung an der Bewegung teil nimmt.

Die magnetische[1]) Kraft $\mathfrak{H}$, die magnetische Induction $\mathfrak{B}$ und die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ sind durch die allgemein gültigen Gleichungen bestimmt:

(3) $$\mathfrak{H} = 4\pi[u\,\vartheta'],$$

(4) $$\operatorname{curl}\mathfrak{E} = \operatorname{curl}[\mathfrak{B}'u],$$

wo $\mathfrak{B}'$ denjenigen Teil der magnetischen Induction bedeutet, welcher an der absoluten Bewegung teil nimmt. Bewegt sich z. B. weiches Eisen im Kraftfelde $\mathfrak{H}$, so nimmt (4) die Form an:

(4a) $$\operatorname{curl}\mathfrak{E} = \frac{\mu-1}{\mu}\operatorname{curl}[\mathfrak{B}u] = (\mu-1)\operatorname{curl}[\mathfrak{H}u].$$

Zum Schlusse haben wir noch:

(5) $$\operatorname{div}\mathfrak{D} = 0.$$

Kehren wir nunmehr zum Falle der gleichförmigen Bewegung eines geladenen Leiters zurück, so können wir offenbar die Accente in den Gleichungen (3) und (4) fallen lassen. Die Integration von (4) liefert, wenn wir $\mathfrak{B}$ durch $\mu\mathfrak{H}$ ersetzen, durch Integration:

(6) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{F} + \mu[\mathfrak{H}u],$$

1) Anm. bei d. Corr. Nach Gleichung (3) ist $\mathfrak{H}$ im allgemeinen nicht solenoidal. Doch scheint mir diese Schwierigkeit bei jedem Versuch aufzutreten, welcher eine theoretische Behandlung der von Röntgen entdeckten Ströme bezweckt.

wo $\mathfrak{F}$ einen von einem scalaren Potential ableitbaren Vector darstellt. H. A. Lorentz[1]) und G. F. C. Searle[2]), deren Theorien im vorliegenden Fall zu ganz analogen Resultaten führen, haben nachgewiesen, dass $\mathfrak{F}$ die mechanische Kraft bedeutet, welche von der bewegten Ladung auf eine an der Bewegung teilnehmende Einheitsladung ausgeübt wird. Dieser Vector spielt bei Convectionsströmen dieselbe Rolle wie bei elektrostatischen Problemen die elektrische Kraft. Vor allem ist die Verteilung einer Ladung auf den Leiter durch sie eindeutig bestimmt. Ferner lassen sich, wie zuerst von J. J. Thomson gezeigt wurde, gemäss Gleichung (3), (5) und (6) die Componenten der elektrischen und der magnetischen Kraft durch sie ausdrücken. Findet nämlich die Bewegung in Richtung der zunehmenden x statt, so ist, wenn wir setzen $\mu K v^2 = 1$ und $1 - (u^2/v^2) = s$ und wenn alles auf ein mitbewegtes Coordinatensystem bezogen wird:

$$(7) \qquad E_x = F_x, \quad E_y = \frac{F_y}{s}, \quad E_z = \frac{F_z}{s},$$

$$(8) \qquad H_x = 0, \quad H_y = -\frac{K u F_z}{s}, \quad H_z = \frac{K u F_y}{s}.$$

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften von $\mathfrak{F}$ bemühte ich mich, ein elektrostatisches Analogon zu finden, specieller, die Frage zu beantworten, wie muss man sich die Dimensionen des bewegten geladenen Körpers, das umgebende Medium, die Ladung geändert denken, damit $\mathfrak{F}$ der Kraft eines ruhenden geladenen Körpers entspricht. Um diese Frage allgemeiner zu behandeln, betrachte ich die Bewegung eines geladenen Rotationsellipsoides a, b, b. Die Bewegung findet längs der Rotationsaxe a statt. Man verdankt Searle[3]) eine eingehende Untersuchung der Energieverhältnisse eines solchen Ellipsoides. Zur Beweisführung der beiden von mir gefundenen folgenden Theoreme werde ich einige Resultate der Searle'schen Arbeit verwenden.

Zunächst beweise ich den Satz:

Bewegt sich das geladene Ellipsoid a, b, b mit gleichförmiger geradliniger Geschwindigkeit $u < v$ parallel a in einem

1) H. A. Lorentz, La theorie electromagn. de Maxwell, 1892.
2) G. F. C. Searle, Phil. Trans. 187. p. 675—713. 1896.
3) G. F. C. Searle, Phil. Mag. 44. p. 329. 1896.

Medium mit der Constanten K, so ist das Potential φ_0 auf der Oberfläche dieses Ellipsoides gleich dem Potential φ_0' eines im Medium mit der Constanten $K/s = K'$ ruhenden Ellipsoides a, $\sqrt{s}\,b$, $\sqrt{s}\,b$. Für das bewegte Ellipsoid a, b, b ist das zu $\mathfrak{F}$ gehörige Potential φ, wie von Morton[1]) gezeigt wurde:

$$\varphi = \frac{q\,s}{2\,K}\int\limits_{\lambda}^{\infty}\frac{d\,\lambda}{(b^2+\lambda)\sqrt{a^2+s\,\lambda}}\,. \tag{8a}$$

Die Flächen constanten Potentiales sind, wenn wir $y^2 + z^2 = \varrho^2$ setzen:

$$\frac{x^2}{a^2+s\,\lambda} + \frac{\varrho^2}{b^2+\lambda} = 1\,. \tag{8b}$$

Für ein ruhendes Ellipsoid a, $\sqrt{s}\,b$, $\sqrt{s}\,b$ sind bekanntlich die entsprechenden Gleichungen, wenn die Dielektricitätsconstante K/s ist:

$$\varphi' = \frac{q\,s}{2\,K}\int\limits_{\lambda}^{\infty}\frac{d\,\lambda}{(s\,b^2+\lambda)\sqrt{a^2+\lambda}}\,, \tag{9}$$

$$\frac{x^2}{a^2+\lambda} + \frac{\varrho^2}{s\,b^2+\lambda} = 1\,. \tag{10}$$

Der Wert von φ_0' lässt sich durch Integration zwischen den Grenzen ∞ und a aus (9) ableiten. Er lässt sich aber auch als Function der elektrostatischen Energie W' des Ellipsoides ausdrücken; es ist nämlich:

$$\varphi_0' = \frac{2\,W'}{q} = \frac{2}{q}\cdot\frac{K}{s\,8\,\pi}\iiint F'^2\,d\,x\,d\,y\,d\,z\,, \tag{11}$$

für F'^2 kann auch gesetzt werden:

$$F'^2 = F_x'^2 + F_y'^2 + F_z'^2 = F_x'^2 + F_\varrho'^2\,. \tag{12}$$

Da wir im weiteren Verlauf der Untersuchung die Volumenintegrale von $F_x'^2$ und $F_\varrho'^2$ zu verwenden haben, so wählen wir Gleichung (11) zur Berechnung von φ_0', obwohl diese Methode an und für sich umständlicher ist.

Aus Gleichung (9) und (10) berechnen wir F_x' und F_ϱ'. Diese Gleichungen vereinfachen wir, indem wir für die lineare

1) M. B. Morton, Proc. Phys. Soc. August 1896.

Excentricität des Ellipsoides $\sqrt{a^2 - s\,b^2} = e$ setzen. Ferner setzen wir $a^2 + \lambda = m^2$. Man erhält dann

$$(9\,\text{a}) \qquad \varphi' = \frac{q\,s}{2\,K} \int\limits_m^\infty \frac{d\,m}{m^2 - e^2}\,,$$

$$(10\,\text{a}) \qquad \frac{x^2}{m^2} + \frac{\varrho^2}{m^2 - e^2} = 1\,.$$

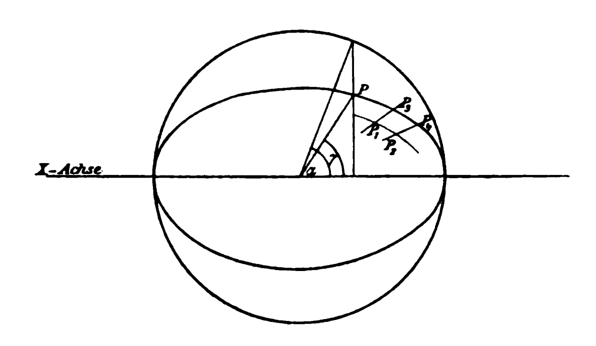
Setzt man ferner (vgl. Figur) $x = m \cos \alpha$ und demgemäss

$$\varrho = \sqrt{m^2 - e^2} \sin \alpha\,,$$

so erhält man:

$$(13) \qquad F_x' = -\frac{\partial \varphi'}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial x} = \frac{q \cos \alpha}{K'\,(m^2 - e^2 \cos^2 \alpha)}\,,$$

$$(14) \qquad F_\varrho' = -\frac{\partial \varphi'}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial \varrho} = \frac{q\,m \sin \alpha}{K' \sqrt{m^2 - e^2}\,(m^2 - e^2 \cos^2 \alpha)}\,.$$



Es seien nun in der Figur P_1 und P_2 durch m und P_3 und P_4 durch $m + d\,m$ bestimmt; ferner P_2 und P_4 durch α und P_1 und P_3 durch $\alpha + d\,\alpha$. Dann ist der Inhalt des Flächenelementes $P_1\,P_3\,P_4\,P_2$

$$(15) \qquad d\,f = \left(\frac{\partial x}{\partial m}\frac{\partial \varrho}{\partial \alpha} - \frac{\partial x}{\partial \alpha}\frac{\partial \varrho}{\partial m}\right) d\,m\,d\,\alpha$$

und durch Einsetzen der Werte

$$(16) \qquad d\,f = \frac{m^2 - e^2 \cos^2 \alpha}{\sqrt{m^2 - e^2}}\,d\,m\,d\,\alpha\,.$$

Lässt man das Flächenelement um die X-Axe rotiren, so schneidet dasselbe einen dünnen Ring aus, dessen Volumen ist:

$$(17) \qquad dv = 2\pi\left[m^2 - e^2\cos^2\alpha\right]\sin\alpha\, d\,m\, d\,\alpha.$$

Setzt man die Werte von F_x' bez. F_ϱ' und von dv ein, so erhält man:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{K'}{8\pi}\int F_x'^2\, d\,v &= \frac{q^2}{4\,K'}\int\limits_a^\infty\int\limits_0^\pi \frac{\cos^2\alpha\sin\alpha}{m^2 - e^2\cos\alpha}\, d\,m\, d\,\alpha \\ &= \frac{q^2}{4\,K'\,e^2}\left(a - \frac{a^2 - e^2}{2\,e}\log\frac{a+e}{a-e}\right) \end{aligned} \right.$$

und weiter:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{K'}{8\pi}\int F_\varrho'^2 &= \frac{q^2}{4\,K'}\int\limits_a^\infty\int\limits_0^\pi \frac{m^2\sin^3\alpha\, d\,m\, d\,\alpha}{(m^2 - e^2)(m^2 - e^2\cos^2\alpha)} \\ &= \frac{q^2}{4\,K'.\,e^2}\left(\frac{a^2 + e^2}{2\,e}\log\frac{a+e}{a-e} - a\right). \end{aligned} \right.$$

Aus (18) und (19) findet man leicht, gemäss (11):

$$\varphi_0' = \frac{q\,s}{2\,K}\log\frac{a+e}{a-e}.$$

Dies ist aber derselbe Wert, den G. F. C. Searle für φ_0 gefunden hat.

Die physikalische Deutung dieser Gleichheit von φ_0 und φ_0' ist die, dass dieselbe Arbeit erforderlich ist, um die Elektricitätsmenge q aus der Unendlichkeit auf das im Medium mit der Constanten K/s ruhende Ellipsoid a, $\sqrt{s}\,b$, $\sqrt{s}\,b$ zu bringen, wie um dieselbe Elektricitätsmenge auf das sich bewegende Ellipsoid a, b, b zu bringen, wenn während der Herbeiführung der Ladung q letztere eine constante Geschwindigkeit in der X-Richtung merklich beibehält.

Ferner lässt sich beweisen, dass der Ausdruck für die Gesamtenergie des bewegten Ellipsoides richtig bleibt, wenn in demselben

$$K,\ F_x,\ F_y,\ F_z \quad \text{durch} \quad K',\ F_x',\ F_y',\ F_z'$$

ersetzt wird.

Nach **Maxwell** ist die Gesamtenergie:

$$W = \frac{K}{8\pi}\int\int\int(E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)\,dx\,dy\,dz$$
$$+ \frac{\mu}{8\pi}\int\int\int(H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)\,dx\,dy\,dz.$$

Drückt man in dieser Gleichung die Componenten der elektrischen und der magnetischen Kraft nach (7) und (8) durch F_x, F_y und F_z aus, so wird:

(20) $$W = \frac{K}{8\pi}\int\int\int\left[F_x^2 + \frac{2-s}{s}(F_y^2 + F_z^2)\right]dx\,dy\,dz.$$

Es ist also zu beweisen, dass W den richtigen Wert erhält, wenn gesetzt wird:

(21) $$W = \frac{K'}{8\pi}\int\int\int\left[F_x'^2 + \frac{2-s}{s}(F_y'^2 + F_z'^2)\right]dx\,dy\,dz.$$

Die Richtigkeit von (21) ergiebt sich sofort, wenn man aus (18) und (19) die Volumenintegrale von $F_x'^2$ und $F_\varrho'^2$ einsetzt und das Resultat mit dem von **Searle** l. c. gefundenen Wert vergleicht. Man findet

(22) $$\begin{cases} \frac{K'}{8\pi}\int\left(F_x'^2 + \frac{2-s}{s}F_\varrho'^2\right)dv \\ \quad = \frac{q^2}{4Ke}\left[\left(1 + \frac{u^2}{v^2}\frac{a^2}{e^2}\right)\log\frac{a+e}{a-e}\right] - \frac{q^2 u^2 a}{2K.v^2 e^2}. \end{cases}$$

Searle hat gezeigt, dass die Gesamtenergie sich darstellen lässt durch:

(23) $$W = \tfrac{1}{2} q \varphi_0 + 2T,$$

wo T die magnetische Energie bezeichnet. Die Berechnung von W nach Gleichung (23) führt in der That zu einem Werte, welcher mit (22) identisch ist.

Eine Eigenschaft der Kraft $\mathfrak{F}$, welche von besonderer Wichtigkeit ist, ist ihre symmetrische Verteilung bezüglich einer Ebene, welche man sich durch den Aequator des Ellipsoides gelegt denkt. Es wird genügen, die entsprechende Symmetrie für eine Punktladung zu zeigen. Setzt man nämlich in (8a) und (8b) $a = b = 0$, so findet man leicht

$$F_x = -\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial x} = \frac{s q x}{K(x^2 + s\varrho^2)^{3/2}},$$

$$F_\varrho = -\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}\frac{\partial\lambda}{\partial\varrho} = \frac{s^2 q \varrho}{K(x^2 + s\varrho^2)^{3/2}}.$$

Es hat also $\mathfrak{F}$ für gleiche positive und negative x bei gleichem ϱ denselben Wert. Da $E_x = F_x$ und $E_\varrho = F_\varrho / s$, so ist auch die elektrische Kraft symmetrisch verteilt zu einer Ebene, welche man sich senkrecht zur Bewegungsrichtung durch den Punkt gelegt denkt. Dasselbe gilt für die Energieverteilung und für den Vector $[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]$. Die Thatsache, dass für einen Beobachter, welcher sich mit dem bewegten Körper bewegt, alles symmetrisch zur erwähnten Ebene beschaffen ist, legt die Frage nahe, ob diese Symmetrie auch dann noch besteht, wenn eine grosse Anzahl solcher Körper zu einem System vereinigt, Schwingungen ausführt, sodass sich zu der Schwingungsgeschwindigkeit eine constante Translationsgeschwindigkeit addirt. Ein Beispiel hierfür wäre die geradlinige gleichförmige Geschwindigkeit eines leuchtenden „Punktes", wenn wir uns die Strahlung desselben als durch die Schwingungen von Elektronen erzeugt denken. Wird der an der Bewegung teilnehmende Beobachter von zwei symmetrisch zur erwähnten Ebene liegenden Punkten das Licht an derselben Stelle sehen? Wird er ferner in beiden Punkten dieselbe Intensität[1]) wahrnehmen? Man hat diese Fragen auf Grund der Hypothese eines unbeweglichen Aethers verneinen zu müssen geglaubt, während im Gegenteil die sorgfältigen Experimente von Michelson und Morley einen die Symmetrie störenden Einfluss der Translation nicht zulassen.

Nach Maxwell ist die in der Volumeneinheit vorhandene Energie auch bei der Strahlung bestimmt durch

$$W = \frac{K}{8\pi} E^2 + \frac{\mu}{8\pi} H^2$$

und die Frage ist nun, in welcher Weise stört die Superposition einer constanten Translationsgeschwindigkeit über die Schwingungsgeschwindigkeit die symmetrische Verteilung der Kräfte $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ bez. des Vectors $[\mathfrak{E}_0\,\mathfrak{H}_0]$ bezüglich einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene, welche durch den leuchtenden Punkt geht. Indem ich mir eine eingehendere rechnerische Behandlung

1) Anm. b. d. Corr. Eine Symmetrie der Strahlung ist bedingt durch die symmetrische Verteilung des Vectors $[\mathfrak{E}_0\,\mathfrak{H}_0]$, wenn man mit $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ den periodisch veränderlichen Teil der Vectoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ bezeichnet, welche als Functionen der Coordinaten des mitbewegten Coordinatensystems auszudrücken sind.

dieser Frage vorbehalte, möchte ich doch schon der Ueberzeugung Ausdruck geben, dass die Superposition der Translationsgeschwindigkeit, eben weil letztere an sich nur symmetrische Verhältnisse schafft, die Symmetrie der Strahlung nicht stören kann. Was mich in dieser Ueberzeugung noch verstärkt, ist die Bemerkung Heaviside's[1]), dass die Verschiebung bei einer gleichförmig bewegten Ladung sich gerade so verhielte, als ruhte dieselbe in einem äolotropen Medium, dessen Hauptdurchlässigkeiten in allen Richtungen senkrecht zur Bewegungsrichtung unverändert gleich K, aber in der Bewegungsrichtung zu $K s$ reducirt wäre. Ist daher diese, übrigens nur beschränkt gültige Analogie auch dann noch anwendbar, wenn die bewegte Ladung oscillirt, so folgt die erörterte Symmetrie ohne weiteres.

Bonn, den 18. März 1902.

1) O. Heaviside, Electrical Papers 2. p. 499. 1892.

(Eingegangen 19. März 1902.)

6. *Zur Messung der Dielektricitäts-constante vermittelst elektrischer Drahtwellen; von P. Drude.*

Mehrjährige Erfahrungen mit dem von mir beschriebenen Apparate[1]) veranlassen mich zu einigen Bemerkungen zur verbesserten Wirksamkeit desselben.

Zur Speisung der Funkenstrecke, welche die elektrischen Wellen erregt, erweisen sich nicht alle Inductorien gleich wirksam. Diejenigen Inductorien sind wirksamer, welche möglichst dünne Secundärfunken (kleine Secundär-Stromstärke) ergeben, ohne dass die Secundärspannung dabei allzu klein wird. Man kann sich von Verschiedenheiten der Construction des Inductoriums gänzlich frei machen und zugleich die Intensität der elektrischen Wellen sehr steigern, wenn die Funkenstrecke des Apparates gespeist wird durch die Secundärwickelung eines kleinen Teslatransformators[2]), dessen Primärwickelung angelegt ist an eine kleine Leydener Flasche von geeigneter Capacität und an eine primäre Funkenstrecke, welche durch ein Inductorium gespeist wird. Die Grösse des letzteren kann in weiten Grenzen variiren, seine Schlagweite kann zwischen 3 cm und eventuell 20 cm oder noch mehr liegen (zur Anschaffung sind zu empfehlen Inductorien von etwa 10 cm Schlagweite mit Deprezunterbrecher), stets liefert die Teslaerregung nur kleine Elektricitätsmengen, aber genügend hohe Spannung, sodass die elektrischen Wellen sich sehr gut ausbilden. Die Intensität der elektrischen Wellen kann man verändern, wenn man die Funkenstrecke des Erregers verändert, ausserdem auch etwas durch Veränderung der Primärfunkenstrecke des Teslatransformators.

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. p. 470. 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 270. 1897.

2) Für alle Experimente mit elektrischen Wellen ist die Anwendung eines Teslatransformators zur Speisung der Funkenstrecke sehr zu empfehlen.

Der Erreger kann auch in seiner Construction gegen meine frühere Angabe vereinfacht werden, weil eine Zuleitungsfunkenstrecke[1]) zu der eigentlichen Erregerfunkenstrecke bei Teslaspeisung unnötig wird, man kann also die Secundärdrähte des Teslatransformators direct metallisch mit den Kugeln der Erregerfunkenstrecke verbinden.

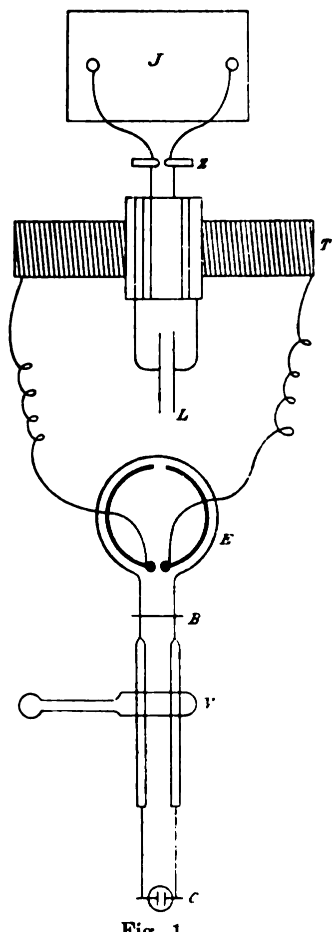


Fig. 1.

Der Teslatransformator.

Verwendet man zur Erregung der Schwingungen in der Primärspule des Teslatransformators nur *eine* Leydener Flasche, so hat man bisher stets eine Schaltung benutzt, welche unsymmetrisch zur erregenden Zinkfunkenstrecke liegt. Diese Unsymmetrie ist zwar für die meisten Zwecke an sich direct kein Nachteil, indirect aber deshalb, weil die Selbstinduction des Primärkreises dann nicht so vollständig zur Erregung der Secundärspule ausgenutzt werden kann, als bei symmetrischer Schaltung. Man erhält eine solche in folgender Weise (vgl. Fig. 1).

Von den Secundärklemmen des Inductors *J* führen Drähte nach einer Zinkfunkenstrecke *Z*, d. h. zwei auf Holz montirten, je etwa 2 cm langen Zinkstücken, deren abgerundete Enden etwa 2 mm Abstand voneinander haben. Diese Zinkfunkenstrecke wird zweckmässig mit schwarzer Pappe überdeckt, damit man nicht durch ihr Licht beim Beobachten gestört wird. Von

1) Vgl. P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 271. 1897.

der Zinkfunkenstrecke führen je zwei dickere (1—2 mm dicke), gut isolirte Drähte, welche um einen Holzcylinder von 12 cm äusserem Durchmesser mit je $2^1/_2$ Windungen in entgegengesetztem Wickelungssinne umgeschlungen und durch kleine eingeschlagene Nägel[1]), die aber die Isolation der Drähte nicht verletzen, befestigt sind, zu den Belegungen einer kleinen Leydener Flasche *L* von 6,3 cm äusserem Durchmesser, $2^1/_2$ mm Glasdicke, 10 cm Höhe (der Belegungen). Diese beiden Drähte der Primärwickelung des Teslatransformators *T* bilden also fünf Primärwindungen. Es ist zweckmässig, die Strecken der Primärwickelung, welche von der Holztrommel zur Zinkfunkenstrecke *Z* und zur Leydener Flasche *L* führen, möglichst kurz und in möglichst kleinem relativen Abstand zu führen, weil dann die Selbstinduction des Primärkreises lediglich in den Wickelungen der Holztrommel liegt und daher zur Induction der Secundärwickelung möglichst ausgenutzt wird.

Die Secundärwickelung des Teslatransformators *T* besteht aus 280 Windungen von 1 mm starkem, blankem Kupferdraht, welcher auf einem $6^1/_2$ cm im Durchmesser haltenden, 42 cm langen Ebonitcylinder so aufgewickelt ist, dass $^1/_2$ mm Abstand zwischen den Drahtwindungen bleibt.[2]) Man erhält auch fast ebenso gute Wirkungen, wenn man isolirten Draht von $^1/_2$ bis 1 mm Dicke auf einen Holzcylinder aufwickelt und die Drahtwindungen ohne Luftzwischenraum aufeinander schiebt. Man kann sich also einen solchen Teslatransformator, der schon recht wirksam ist, in ganz einfacher Weise herstellen. Petroleumisolation ist völlig unnötig, der Holzcylinder, welcher die Primärspule trägt, ist durch sechs kleine Korkstückchen einfach auf der Mitte der Secundärspule festgeklemmt. Der Holz- (oder Ebonit-) Cylinder der Secundärspule trägt zwei 5 cm hohe Stützen mit Füssen von Holz (oder Ebonit) zum Aufstellen auf den Tisch. Setzt man das Inductorium *J* in Gang, und ist die Zinkfunkenstrecke *Z* nicht zu klein (etwa 2 mm), so strömen prächtige, geradlinige Büschel aus den Enden der Secundärspule. Man kann leicht Secundärfunken von 4 cm

1) Man kann die Primärwickelung auch einfach durch Bindfaden auf den Holzcylinder festbinden.

2) Zu diesem Zwecke ist ein Gewinde in den Ebonitcylinder eingeschnitten.

Länge und noch mehr erhalten. Für den vorliegenden Zweck ist eine sehr grosse Intensität der Teslaerregung gar nicht notwendig, daher können auch die Abmessungen des Teslatransformators noch kleinere sein und die Resonanz zwischen Primärkreis des Transformators und Eigenschwingung der Secundärspule braucht durchaus nicht scharf getroffen zu werden. Ich habe die von mir benutzten Dimensionen nur angegeben, um eine Vorstellung zu geben. Zweckmässig wählt man die Länge der Secundärspule des Teslatransformators etwa nur doppelt so gross, als ihren Durchmesser.[1]) Die halbe Wellenlänge der Eigenschwingung der Secundärspule ist dann 1,2 mal so gross, als die Länge des Secundärdrahtes. Je feineren Draht man dazu wählt, desto grösser wird daher diese Länge, d. h. auch die Eigenschwingungsdauer der Secundärspule, und desto kräftiger wird die Wirkung des Transformators. Da aber der Primärkreis desselben abgestimmt sein muss auf seinen Secundärkreis, so braucht man dann eventuell als Leydener Flasche L eine so grosse Capacität, dass sie zu gross wird für die Leistungsfähigkeit des angewendeten Inductoriums. Zwar kann man die Schwingungsdauer des Primärkreises auch dadurch verlangsamen, dass man die Anzahl der Primärwickelungen steigert, für die Wirksamkeit des Teslatransformators ist es aber zweckmässig, diese Anzahl der Primärwickelungen möglichst klein und die Capacität der Leydener Flasche dementsprechend gross zu wählen. Zu empfehlen sind daher 3—5 Primärwickelungen von etwa 10—12 cm Durchmesser. Verwendet man als Secundärdraht 50—60 m langen, $^1/_2$ mm dicken, mit Seide isolirten Kupferdraht, der in einer Lage auf einen Holzcylinder von 7 cm Durchmesser und 15 cm Länge aufgewickelt wird, so reicht schon eine kleine Leydener Flasche und demgemäss ein kleines Inductorium (4—10 cm Funkenlänge) zur Speisung des Teslatransformators aus. Die Abstimmung des Primärkreises desselben geschieht einfach in der Weise, dass man zunächst als Leydener Flasche L eine sehr kleine wählt (deren Capacität etwa der hier beschriebenen Anordnung entspricht oder noch kleiner ist), und

1) Die Theorie des Teslatransformators gedenke ich in einer besonderen Arbeit zu besprechen.

die mögliche Länge der Secundärfunken des Transformators notirt, und nun beobachtet, ob diese Funkenlänge durch Anwendung einer grösseren oder noch kleineren Leydener Flasche gesteigert wird. Da die gute Wirkung des Transformators durchaus keine scharfe Resonanz zwischen Primär- und Secundärkreis erfordert, so ist eine geeignete Leydener Flasche innerhalb von wenigen Minuten zu ermitteln.

Um die Belegung der Leydener Flasche nicht durch Funken zu zerstören, legt man zweckmässig einen federnden, 1 cm breiten Messingring, der eine Klemmschraube zur Aufnahme des einen Primärdrahtes trägt, an den Stanniolbelag.



Fig. 2.

Die Secundärpole des Transformators sind durch feine Drähte mit den Entladungskugeln des eigentlichen Wellenerregers *E* verbunden. Hinsichtlich seiner Beschreibung verweise ich auf die oben citirten Stellen, ich will hier zum Verständnis der Fig. 1 nur sagen, dass *B* ein zur Erde abgeleiteter Metallquerbügel ist, *V* die Vacuumröhre, deren Leuchten als Wellenindicator dient, *C* ein mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefülltes, mit Platinelektroden versehenes Glaskölbchen ($^1/_4$ bis $^1/_8$ cm^3 Inhalt), welches als Capacität dient und mit den zwei Schiebedrähten Contact hat. Will man zur Messung der Dielektricitätsconstante direct die Wellenlänge der Schwingungen in der betreffenden Flüssigkeit und in Luft beobachten, so ersetzt man *C* durch Paralleldrähte mit umgebendem Glastrog (von mir als *erste* Methode bezeichnet in der Zeitschr. f. phys. Chem. l. c.) — Die Funkenstrecke des Erregers *E* liegt

in Petroleum und ist höchstens $^1/_2$ mm lang zu wählen, weil sonst die Intensität der Wellen so gross wird, dass die Genauigkeit der Einstellungen von C leidet. — Wenn die Secundärpole von T mit der Funkenstrecke von E verbunden sind, so hört die Büschelbildung des Teslatransformators auf, was sehr angenehm ist, weil man sonst starke Ozonentwickelung im Beobachtungsraume erhält. Fig. 2 ist nach einer Photographie der ganzen Anordnung erhalten.

Zur Theorie des Wellenerregers.

Der Wellenerreger besteht in zwei halbkreisförmig gebogenen dicken Kupferdrähten, welche eine Kreisfläche von 5 cm Durchmesser umspannen. Die halbe in Luft gemessene Wellenlänge der Eigenschwingung eines nahezu geschlossenen Drahtkreises ist nun gleich der Länge des Drahtes multiplicirt mit 1,05 [1]) und multiplicirt mit der Quadratwurzel aus der Dielektricitätsconstante des Mediums, in welchem sich der Draht befindet. Da der Erreger in Petroleum der Dielektricitätsconstante $\varepsilon = 2$ liegt, so würde daher[2]) die halbe in Luft gemessene Wellenlänge des Erregers sein

$$^1/_2\,\lambda = 5\,.\,\pi\,.\,1{,}05\,.\,\sqrt{2} = 23{,}4 \text{ cm}.$$

In dem den Erreger umgebenden Empfängerdraht werden nun die elektrischen Schwingungen am intensivsten inducirt, wenn die Eigenschwingungsdauer des durch den Metallbügel B (vgl. Fig. 1) abgeschlossenen Empfangsystems, das also aus einem nahezu geschlossenen Kreise besteht, der in zwei Paralleldrähte ausmündet, die durch B überbrückt sind, übereinstimmt[3]) mit der Schwingungsdauer der halbkreisförmigen Erregerdrähte. Die Eigenschwingungsdauer des Empfangsystems kann man durch Verschiebung des Bügels B variiren. Man kann die

1) Wie diese Zahl experimentell gewonnen ist, werde ich in einem späteren Aufsatz angeben.

2) Die Erregerfunkenstrecke wirkt als Leitung. Dort liegt ein Schwingungsmaximum der Stromstärke.

3) Es wird dabei abgesehen von der Dämpfung der Erregerschwingungen, die thatsächlich sehr klein ist (vgl. P. Drude, Wied. Ann. 60. p. 17. 1897).

Resonanzlage von *B*, bei der also die in der Empfangsleitung inducirten Schwingungen am stärksten sind, experimentell dadurch ermitteln, dass man einen Wellenindicator (Vacuumröhre) über die Paralleldrähte der Empfangsleitung möglichst nahe an der Stelle auflegt, wo dieselben in den Empfängerkreis übergehen, und nun den Bügel *B* verschiebt. Bei der Resonanzlage desselben leuchtet der Wellenindicator am stärksten auf. Die Ermittelung dieser Resonanzlage ist allerdings nur dann scharf, wenn die magnetische Koppelung zwischen Erreger und Empfänger nicht gross ist, d. h. wenn der Abstand beider Drahtsysteme nicht zu klein gewählt wird (mindestens 1 cm, besser etwa 3 cm).[1]) Diese Resonanzlage von *B* liegt etwa 14 cm hinter dem Ende des Empfängerkreises (entsprechend $^1/_4 \lambda$ des Erregers). Sie ist von ihm etwas weiter entfernt als die Lage, die ich früher[2]) bei der Construction des Apparates als Lage des Bügels *B* angegeben habe (7—9 cm hinter dem Ende des Empfängerkreises).

Lässt man nun *B* auf der Resonanzlage liegen, und ermittelt die Wellenlänge der in der Empfängerleitung erregten Schwingungen, indem man an Stelle des Condensators *C* der Fig. 1 die Paralleldrähte durch einen zweiten Metallbügel *B'* leitend überbrückt und diesen Bügel *B'* so verschiebt, dass eine zwischen *B* und *B'* aufgelegte Vacuumröhre maximal leuchtet, so erhält man $^1/_2 \lambda = 30$ cm, d. h. eine etwas grössere Zahl, als die oben p. 341 theoretisch ermittelte. Die Vergrösserung (30 cm anstatt 23,4 cm) findet ihre Erklärung durch die Capacitätsvermehrung der Erregerdrähte durch den sich in der Nähe befindlichen Empfängerdraht und durch die Dicke der Erregerdrähte.

Dieser Wert $^1/_2 \lambda = 30$ cm wird aber nur erhalten, wenn die magnetische (inductive) Koppelung zwischen Erreger- und Empfängerdraht nicht gross ist, d. h. wenn ihr Abstand mindestens 1 cm beträgt. Wird dieser Abstand kleiner (1—3 mm, was man erreichen kann, wenn die Erregerdrähte in dieselbe Horizontalebene verlegt werden wie der Empfängerkreis), so

1) Diesen Abstand zwischen Erreger- und Empfängerdraht kann man bequem variiren durch Verticalverschiebung des Erregers allein.

2) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. **28.** p. 272. 1897; Wied. Ann. **61.** p. 470. 1897.

werden die im Empfänger inducirten Schwingungen nicht nur stärker, sondern es ändert sich auch die Wellenlänge, und man kann *zwei* inducirte Perioden beobachten, die um so verschiedener sind, je stärker die magnetische Koppelung zwischen Erreger und Empfänger ist, d. h. je kleiner ihr relativer Abstand ist. So erhielt ich bei 3 mm Abstand die beiden Schwingungen $^1/_2 \lambda = 37$ cm und $^1/_2 \lambda' = 21$ cm. Diese Resultate entsprechen durchaus den theoretischen Deductionen von Oberbeck[1]) und M. Wien[2]), nach denen bei magnetischer Koppelung (z. B. bei einem Teslatransformator) im Erreger sowohl, als im Empfänger je zwei Perioden der Wellenlänge λ und λ' bestehen[3]), welche das Gesetz befolgen:

$$(1) \qquad \lambda^2 + \lambda'^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2,$$

---

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **55**. p. 627. 1895, Formel (11) (sie enthält einen Druckfehler, der Factor π muss fortfallen).

2) M. Wien, Wied. Ann. **61**. p. 159. 1897.

3) Die erste der von Mazotto (Nuov. Cim. (3) **36**. p. 189. 1894; (4) **6**. 1897), von mir (Wied. Ann. **55**. p. 636. 1895; **60**. p. 18. 1897) und von M. Lamotte (Wied. Ann. **65**. p. 100. 1898) als Oberschwingung gedeutete Welle in einem Blondlotapparat erklärt sich nach dieser zuerst von Oberbeck gegebenen Theorie, die ich durch zahlreiche Messungen an einem grösseren Apparate sehr gut bestätigt fand, wie ich an anderer Stelle beschreiben will. Die eigentlichen Oberschwingungen des Erregers, welche ja allerdings stets vorhanden sind (vgl. M. Abraham, Wied. Ann. **66**. p. 435. 1898; — F. Kiebitz, Ann. d. Phys. **5**. p. 872. 1901), scheinen mir bei den bisherigen Messungen von Lamotte und mir nicht von Einfluss gewesen zu sein, da sie viel schwächer als die Grundschwingung des Erregers sind. Vielmehr erklären sich die von Lamotte und mir beim Blondloterreger gefundenen sogenannten höheren Oberschwingungen als Oberschwingungen der Empfängerleitung in folgender Weise: Wenn der Bügel B weit vom Erreger entfernt wird, so ist die Grundschwingung des Empfängers langsamer, als die des Erregers. Es entstehen daher zunächst im Empfänger zwei nicht sehr intensive Wellen, welche die Gleichung (1) befolgen. Die erste Oberschwingung der Empfängerleitung, die nahezu doppelt so schnell erfolgt, als ihre Grundschwingung (nicht genau wegen der teilweisen Petroleumumgebung und der kreisförmigen Ausbiegung der Drähte), liegt dann eventuell so nahe der Grundschwingung des Erregers, dass dadurch wieder zwei neue Wellen in der Empfängerleitung inducirt werden, welche kräftiger sind, als die beiden ersten. Eventuell kann die zweite Oberschwingung der Empfängerleitung wiederum Anlass zu zwei weiteren kleineren Wellen bieten etc. Diese Auffassung habe ich durch später zu beschreibende Versuche bestätigen können. — Eigentliche Oberschwingungen des Erregers

wenn λ_1 und λ_2 die Wellenlängen der Eigenschwingungen von Erreger und Empfänger sind. Für den Fall ($\lambda_1 = \lambda_2$) der Resonanz ist daher

(2) $$\lambda^2 + \lambda'^2 = 2\,\lambda_1^2.$$

In der That wird diese Gleichung gut bestätigt, denn es ist

$$^1/_2\,\lambda = 37 \text{ cm}, \quad ^1/_2\,\lambda' = 21 \text{ cm}, \quad ^1/_2\,\lambda_1 = 30 \text{ cm},$$

d. h. $$(^1/_2\,\lambda)^2 + (^1/_2\,\lambda'^2)^2 = 1370 + 440 = 1810,$$

während $2\,.\,(^1/_2\,\lambda_1)^2 = 1800$ ist.

Das Auftreten *zweier* Schwingungen im Apparat kann nun dann bei den Beobachtungen nicht stören, wenn die Vacuumröhre V gerade auf einen Knoten der Potentialschwingung der kleineren Welle gelegt wird, d. h. um 21 cm (genauer um 20 cm wegen der Bügelverkürzung[1])) hinter dem Bügel B. *Auf diesen Punkt muss man also bei Anwendung des Apparates achten.*

Da nun aber die Vacuumröhre am besten leuchtet, wenn sie um $^1/_4\,\lambda$ entfernt liegt von dem Bügel B, so ist es günstig, wenn die beiden im Apparat auftretenden Schwingungen λ und λ' nahezu das Verhältnis 2 : 1 haben. Denn wenn dann die Röhre um $^1/_4\,\lambda$ hinter B aufgelegt wird, so ist dies zugleich eine Knotenlage für die Welle λ', da dann $^1/_4\,\lambda = {}^1/_2\,\lambda'$ ist, d. h. die Röhre V wird dann nur die Welle λ anzeigen. Man kann nun das Verhältnis $\lambda : \lambda' = 2 : 1$ leicht erreichen, wenn man den Bügel B etwas näher an den Erreger heranschiebt, als es der Resonanzlage entspricht, denn dadurch wird λ_2 und nach der Theorie (vgl. auch Gleichung (1)) sowohl λ als λ' kleiner. Eine nicht zu grosse Abweichung der Lage des Bügels B von der Resonanzlage beeinträchtigt bei starker magnetischer Koppelung die Intensität der Wellen in den Paralleldrähten nur wenig.

So erhielt ich z. B. wenn B um 3 cm von der Resonanzlage aus nach dem Erreger zu geschoben wurde die beiden Wellenlängen $^1/_2\,\lambda = 35$ cm und $^1/_2\,\lambda' : 18$ cm.

würden dagegen von Einfluss sein, wenn der Bügel B möglichst nahe nach dem Erreger zu läge. Die Wirkungen sind aber sehr schwach im Vergleich zu den von mir und Lamotte beschriebenen Versuchen.

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **60.** p. 11. 1897.

Diese Lage des Bügels B entspricht annähernd der Lage, die ich früher bei der Beschreibung des Apparates als Vorschrift angegeben habe, und da bei dieser Lage das Auftreten der Welle λ' nicht stört, wenn die Vacuumröhre V in die Mitte zwischen B und die erste Resonanzlage von B' auf die Paralleldrähte gelegt wird, so habe ich bei der Beschreibung des Apparates die kleinere Welle λ' nicht erwähnt. Bei der durch die Tesla-Speisung gesteigerten Intensität der Wellen könnte sich aber doch die Welle λ' störend bemerkbar machen, da das Verhältnis $\lambda : \lambda'$ von der Stärke der magnetischen Koppelung abhängt, d. h. vom Abstand des Erregerdrahtes vom Empfängerdraht, und dieser Abstand könnte zufällig einmal stärker vom normalen Wert abweichen.

Daher empfehle ich als Vorschrift: Der Bügel B wird zunächst etwa 7—9 cm hinter das Ende des Empfängerkreises aufgelegt (wie ich es früher angegeben habe), die Vacuumröhre etwa 17 cm hinter B über die Drähte, und die Resonanzlage eines zweiten Bügels B' aufgesucht. Erhält man dann nur eine (oder bei längerer Leitung hinter B mehrere) Resonanzlagen von B', die nur *einer* Schwingung (von $\frac{1}{2}\lambda$ etwa gleich 36 cm) entsprechen, so ist der Apparat gebrauchsfertig, wenn aber durch das Leuchten der Vacuumröhre ausserdem noch Resonanzlagen von B' erhalten werden, die einer kleineren Wellenlänge λ' entsprechen, so ist der Bügel B so zu verschieben, dass das Verhältnis $\lambda : \lambda'$ möglichst[1]) annähernd gleich $2:1$ wird und die Vacuumröhre V auf eine Knotenlage der Potentialschwankung der Welle λ' aufzulegen. Dann wird man durch λ' nicht gestört.

Meistens wird diese Vorschrift unnötig sein, wenn V etwa 17 cm hinter B aufgelegt wird. Nur wenn V wesentlich näher oder entfernter an B läge, wird diese Vorschrift von Wichtigkeit.

Noch ein Punkt bedarf bei der Theorie des Blondlot-Erregers der Aufklärung. Verwendet man einen Blondlot-Erreger ohne Endcondensator, d. h. einfach zwei halbkreisförmig gebogene Drähte, wie sie bei meinem Apparate verwendet sind, so ist die Intensität der in der Empfangsleitung indu-

1) Die Verschiebung des Bügels B hat seine Grenzen, damit die Resonanzlagen des zweiten Bügels B' nicht ausserhalb des Messbereiches (der dem Apparat beigefügten Scala) fallen.

cirten Wellen wesentlich grösser, wenn die Funkenstrecke F des Erregers in der in Fig. 1 und Fig. 3 gezeichneten Lage liegen, als wenn sie hinten am Schluss der Empfangsleitung

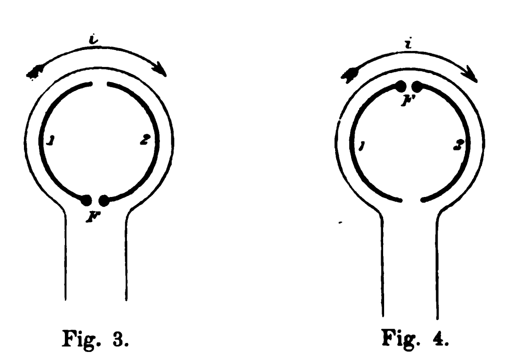


Fig. 3. Fig. 4.

liegt (Fig. 4). Da in F das Maximum der Stromstärke liegt, so sollte man zunächst von der Lage der Fig. 4 eine bessere Wirkung erwarten, als von der Lage der Fig. 3, da die Erregung durch Magnetoinduction stets dann am wirksamsten ist, wenn sie an Stellen der Secundärleitung angreift, in welchen das Maximum der Stromschwankung liegt, und dieses liegt bei der Empfangsleitung am geschlossenen Ende ihres Kreises (und am Bügel B).

Der Widerspruch erklärt sich dadurch, dass der Erreger mit dem Empfänger nicht nur magnetisch, sondern auch (allerdings schwach) elektrisch gekoppelt ist. Nennen wir die beiden Erregerhälften 1 und 2, und bezeichnen wir eine Stromstärke und elektromotorische Kraft als positiv, wenn sie im Sinne des Uhrzeigers fliesst bez. wirkt, so ist bei Fig. 3 die Stromstärke im Erreger:

$$i \sim \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial t},$$

wenn V_1 und V_2 die elektrischen Potentiale an den freien Enden der Erregerdrähte 1 und 2. Die magneto-inductive elektromotorische Kraft in der Empfängerleitung ist daher:

$$E_m \sim -\frac{\partial i}{\partial t} \sim -\frac{\partial^2 (V_1 - V_2)}{\partial t^2}.$$

Wenn nun aber V_1 positiv, V_2 negativ ist, so gehen auch einige elektrische Kraftlinien vom Draht 1 in die Empfangs-

leitung, in ihr im Sinne des Uhrzeigers entlang, und treten dann in den Draht 2. Dadurch wird eine elektromotorische Kraft in der Empfangsleitung hervorgerufen, welche ist:

$$E_e \sim V_1 - V_2 .$$

Da nun bei Schwingungen $V_1 - V_2$ das entgegengesetzte Vorzeichen als $\partial^2 (V_1 - V_2) / \partial t^2$ hat, so haben E_m und E_e dasselbe Vorzeichen, und beide elektromotorischen Kräfte verstärken sich.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle der Fig. 4. Hier ist

$$i \sim - \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial t} ,$$

daher

$$E_m \sim + \frac{\partial^2 (V_1 - V_2)}{\partial t^2} ,$$

während ist

$$E_e \sim V_1 - V_2 .$$

Hier haben also E_e und E_m entgegengesetztes Vorzeichen, und daher tritt schwächere Wirkung in der Empfangsleitung ein, als in Fig. 3.

Verwendet man einen Blondlot-Erreger mit grösserem Condensator an den Enden der Erregerdrähte, sodass die Stromstärke in der ganzen Erregerleitung merklich constant ist und elektrische Kraftlinien nur zwischen den Condensatorplatten verlaufen, dagegen nicht vom Erreger in den Empfänger übertreten, so ist die Lage der Funkenstrecke F des Erregers für die Wirkung auf den Empfänger gleichgültig.

Der Apparat wird ausser von den Firmen Stöhrer (Leipzig) und Leybold (Köln) jetzt auch von W. Schmidt (Giessen) gefertigt. Letztere Firma liefert auf Wunsch auch den Tesla-Transformator mit Leydener Flasche und ich kann bei dieser Firma das Functioniren des ganzen Apparates selbst controliren.

Giessen, März 1902.

(Eingegangen 18. März 1902.)

---

7. *Ueber asymmetrische Schwingungen um eine Lage stabilen Gleichgewichtes; von Franz Richarz und Paul Schulze.*

(Aus dem Boscha-Jubelband der Arch. Néerl. des Sc. ex. et nat. 1901.)

Bei der Berechnung einer stabilen Gleichgewichtslage aus einer Reihe von aufeinander folgenden Umkehrpunkten ist stillschweigende Voraussetzung, dass die Schwingungen symmetrisch sind. Diese Voraussetzung ist dann erfüllt, wenn die Kraft bez. das Drehungsmoment, welche das aus der Ruhelage abgelenkte System in diese zurückzuführen bestrebt ist, für entgegengesetzt gleiche Ablenkungen denselben absoluten Wert hat. Das ist bei den weitaus meisten zur Beobachtung kommenden Schwingungen der Fall. Bei einigen häufig benutzten Apparaten treten aber asymmetrische Schwingungen auf, wenn auch vielfach nur in sehr geringem Grade. Asymmetrisch sind z. B. die Schwingungen einer Magnetnadel, deren Ruhelage nicht mit dem magnetischen Meridian übereinstimmt, und zwar infolge von Drehung der Aufhängung wie beim erdmagnetischen Intensitätsvariometer nach F. Kohlrausch[1]), oder bei einem Galvanometer mit einer durch andere Ursachen abgelenkten Nadel.

In jenem Falle beruht die Asymmetrie der Schwingungen darauf, dass das dem Sinus des Ablenkungswinkels proportionale Drehungsmoment des Erdmagnetismus nur für den Meridian sich nach beiden Seiten hin symmetrisch verändert. Aber auch jede Nadel eines Galvanometers, durch dessen Windungen ein Strom fliesst, wird um ihre abgelenkte Lage asymmetrisch schwingen, sobald das Feld der durch den Strom gedrehten Kraftlinien nicht um die Nadel symmetrisch verteilt ist, was nur ausnahmsweise vollkommen der Fall sein wird. Ferner werden die Schwingungen jeder Drehwaage asymmetrisch sein, die eine Gleichgewichtslage, von der torsionslosen abweichend, infolge von ablenkenden Kräften, sei es durch gravi-

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl. p. 328. 1901.

tirende Massen, sei es durch magnetische oder elektrische Mengen, angenommen hat.

Die Asymmetrie solcher Schwingungen ist z. B. beim Sinuselektrometer von R. Kohlrausch[1]) gelegentlich sehr auffallend.

Hier wird die Asymmetrie hervorgebracht dadurch, dass Kräfte, die dem Newton'schen Gesetz gehorchen, asymmetrisch nach einer Seite zu- und nach der anderen abnehmen. In einer dritten Kategorie von Fällen hält ein dem Sinus des Ablenkungswinkels proportionales Drehungsmoment einer Kraft vom Newton'schen Gesetz das Gleichgewicht; *beide* ändern sich also asymmetrisch und nur ausnahmsweise werden beide Asymmetrien von entgegengesetztem Sinne und absolut gleich sein. Solche asymmetrische Schwingungen kommen vor und sind leicht zu beobachten bei der Anwendung der gewöhnlichen Wage zur absoluten Messung elektrostatischer Potentiale nach Kirchhoff[2]) oder zur Messung magnetischer Kräfte; auch bei ihrer Anwendung zu Gravitationsmessungen könnte Asymmetrie der Schwingungen stattfinden, war aber bei den bisherigen Versuchen thatsächlich verschwindend gering.

Im Folgenden ist für je einen Fall der erst- und der letztgenannten Kategorie der Zusammenhang der Asymmetrie mit den übrigen bestimmenden physikalischen Grössen theoretisch und experimentell ermittelt worden. Ferner ist ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Asymmetrie der Schwingungen und derjenigen der Ablenkungen entwickelt, welche aus letzterer erstere zu berechnen gestattet.

I. Theorie der Schwingungen eines durch Torsion aus dem Meridian abgelenkten Magneten.

Es sei NMS in dem Grundriss Fig. 1 die Lage des Magneten im Meridian ohne Torsion seiner unifilaren Aufhängung. Wenn der Torsionskopf um einen Winkel $NMC = \omega$ gedreht wird, sei DMD' die abgelenkte Ruhelage, die mit dem Meridian den Winkel γ bildet. BMB' sei eine beliebige Lage des Magneten bei seinen Schwingungen um die Ruhelage DMD',

1) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 88. p. 497. 1853.

2) G. Kirchhoff in F. Kohlrausch, Lehrbuch p. 518.

mit welcher er den Winkel α bildet. In dieser Lage wirken auf ihn zwei Drehungsmomente, das vom Erdmagnetismus herrührende proportional $\sin(\gamma + \alpha)$; das von der Torsion herrührende proportional $[\omega - (\gamma + \alpha)]$ im entgegengesetzten Sinne.

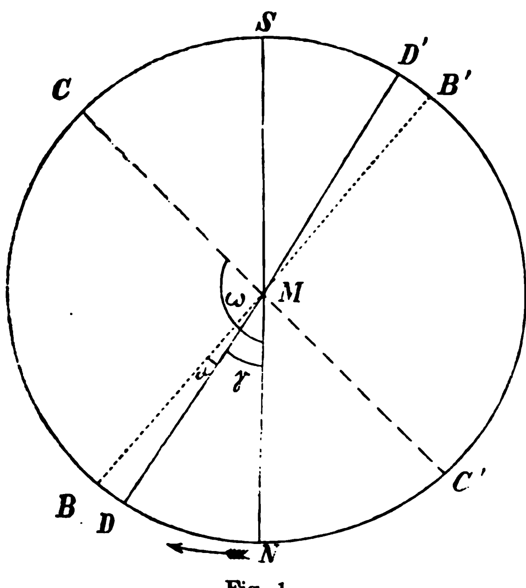


Fig. 1.

Bezeichnen wir mit K das Trägheitsmoment des schwingenden Systems, mit D eine positive Constante, und beachten, dass für $\alpha = 0$ die beiden Drehungsmomente gleich und entgegengesetzt sein sollen, so folgt:

$$(1) \qquad K\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -D\sin(\gamma+\alpha) + D\frac{\omega-(\gamma+\alpha)}{\omega-\gamma}\sin\gamma.$$

Hieraus folgt das Integral der lebendigen Kraft, wenn noch festgesetzt wird, dass $\alpha = +\vartheta$ ein Umkehrpunkt sei, als:

$$(2) \qquad \begin{cases} K\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = 2D[\cos(\gamma+\alpha) - \cos(\gamma+\vartheta)] \\ \qquad + 2D(\alpha-\vartheta)\sin\gamma - \frac{D\sin\gamma}{\omega-\gamma}(\alpha^2-\vartheta^2). \end{cases}$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich Null, so giebt die andere Wurzel α der Gleichung den anderen Umkehrpunkt an. Die resultirende Gleichung kann aufgelöst werden, wenn wir an-

nehmen, dass die Asymmetrie nur klein sei, d. h. dass dem Umkehrpunkte $\alpha = + \vartheta$ auf der positiven Seite ein anderer $\alpha = -\vartheta + \varepsilon$ auf der negativen Seite entspreche, wo ε eine kleine Grösse ist, von der höhere Potenzen als die erste vernachlässigt werden können.[1] Dann folgt für die Grösse ε der Asymmetrie:

$$(3) \qquad \varepsilon = \frac{2(\vartheta - \sin\vartheta)}{1 - \sin(\gamma - \vartheta) : \sin\gamma + \vartheta : (\omega - \gamma)} .$$

Für kleine Amplituden ϑ vereinfacht sich dieser Ausdruck noch weiter zu:

$$(4) \qquad \varepsilon = \tfrac{1}{3} \cdot \frac{\vartheta^2}{\operatorname{ctg}\gamma + 1 : (\omega - \gamma)} .$$

Die Discussion dieses Ausdruckes[2]) zeigt zunächst, dass die grössere Elongation stattfindet in derjenigen Richtung, in welcher die Aufhängung tordirt worden ist. Ferner wird, wenn der Wert von γ ungeändert bleibt, ε um so grösser, je grösser $(\omega - \gamma)$ oder ω wird, d. h. je grösser der Torsionswinkel ist. Wenn man also lange dünne Suspensionsdrähte nimmt und stark drillt, erhält man cet. par. stärkste Asymmetrie. Letztere wächst bei einem bestimmten Drahte mit γ, von $\gamma = 0$, d. h. der Lage im Meridian ab, durch den ganzen ersten Quadranten hindurch und auch noch mit weiter fortschreitender Drillung, wenn γ in den zweiten Quadranten gelangt, bis zu einem Werte γ_m, für den

$$(5) \qquad -\operatorname{ctg}\gamma_m = 1 : (\omega - \gamma_m)$$

ist. An dieser Stelle wird ε auch für noch so kleine Werte der Amplitude ϑ unendlich gross, im Widerspruch mit den Voraussetzungen. Jedoch hört an dieser Stelle auch die Gleichgewichtslage auf stabil zu sein. Dies erkennt man aus der Discussion des Ausdruckes für die Geschwindigkeit, deren absoluter Wert in einer Gleichgewichtslage ein Maximum oder Minimum ist, je nachdem diese stabil oder labil ist. Man findet dann, dass sie für Werte von $\gamma > \gamma_m$ labil wäre. Die Stelle $\gamma = \gamma_m$ entspricht einem Uebergange von stabilem zu

1) Die ausführliche Rechnung vergleiche in der Inaug.-Diss. von **Paul Schulze**, p. 12—15. Greifswald 1901.

2) l. c. p. 15—20.

labilem Gleichgewicht, wie ihn analog Ewing[1]) gelegentlich behandelt, aber irrtümlich als indifferentes Gleichgewicht bezeichnet, man muss ihn als stabil-labil bezeichnen; er entspricht der Lage eines schweren Massenpunktes auf der Höhe eines sattelförmigen Passüberganges.

Unser obiges Resultat für die Asymmetrie können wir also dahin aussprechen, dass ε bei einer bestimmten Aufhängung jedesmal um so grösser wird, je näher $\gamma = \gamma_m$ wird, d. h. je näher die stabile an die stabil-labile Gleichgewichtslage heranrückt.

Letztere liegt für verschiedene Aufhängungen verschieden. Je grösser $(\omega - \gamma)$ gemacht wird, was bei stark gedrillten dünnen langen Drähten erreicht werden kann, um so näher rückt γ_m an $\pi/_2$ heran. Ist dagegen $(\omega - \gamma)$ klein, d. h. wenn die Drehung des Torsionskopfes eine fast ebenso grosse Ablenkung des Magneten bewirkt, was bei dicken kurzen Drähten zutrifft, so rückt die Lage γ_m an π heran. Von Interesse für die stattfindenden Schwingungen ist noch der Fall $\omega = \gamma = \pi$, der stets einem labilen Gleichgewicht entspricht.

Trotzdem können um diese Lage Schwingungen stattfinden, wenn nämlich die Directionskraft der Aufhängung gross ist; dann liegt auf beiden Seiten von $\gamma = \pi$ je eine Lage stabilen Gleichgewichtes, und der Magnet kann über diese beiden und die zwischen ihnen liegende labile Lage hinweg Schwingungen ausführen, die dann bei der völligen Symmetrie der Anordnung ebenfalls symmetrisch sind.

II. Experimentelle Bestätigungen.

Zur *Demonstration* asymmetrischer Schwingungen, welche dem besprochenen Falle vollkommen analog sind, eignet sich folgende Anordnung. Ein längerer dünnerer Draht ist horizontal ausgespannt, das eine Ende ist festgeklemmt, das andere kann tordirt werden. In der Mitte des Drahtes ist senkrecht zu ihm ein dünner Stab an ihn angelötet, der bei untordirtem Draht vertical herabhängt. Durch Torsion wird der Stab an-

1) J. A. Ewing, Magnetische Induction etc. p. 280ff. Berlin und München bei Oldenbourg, 1892.

gehoben; auf einer rohen Kreisteilung kann man dann die Asymmetrie der Schwingungen in dem angegebenen Sinne und ihre Beziehung zu der stabil-labilen Uebergangslage ohne weiteres erkennen.[1]) Schwingungen um eine labile Gleichgewichtslage, die zwischen zwei stabilen liegt, kann man übrigens an einer vertical stehenden, dünnen, elastischen Lamelle beobachten, deren unteres Ende fest eingeklemmt, das obere passend beschwert ist.

Die *quantitative Bestätigung* der Formel (3) bez. (4) wurde an dem in I. zu Grunde gelegten Falle selbst vorgenommen. Dabei wurde zunächst controlirt, ob die Schwingungen um den Meridian als Ruhelage symmetrisch seien. Dies war nur unvollkommen der Fall, so lange in dem Suspensionsdrahte noch elastische Nachwirkung von seiner zusammengerollten Aufbewahrung her vorhanden war, welche Nachwirkung sich auch in langsamen Nullpunktsverschiebungen geltend machte. Durch vorheriges Ausglühen der Drähte konnte die Ursache beider Störungen beseitigt werden. Damit, wie aus der Theorie gefolgert wurde, eine cet. par. möglichst grosse Asymmetrie zu erwarten war, wurden lange dünne Suspensionsdrähte benutzt.

Einerseits wurden nun der Drehungswinkel ω des Torsionskopfes und der Ablenkungswinkel γ des Magneten gemessen, und daraus, sowie aus der Amplitude ϑ der jedesmaligen Schwingungen, die Asymmetrie ε entweder nach (3) oder nach (4) berechnet.[2]) Es ergeben sich zwischen beiden Berechnungsweisen nur Unterschiede, die innerhalb der Grenzen der Unsicherheit der Beobachtungen lagen.

Andererseits wurden eine Reihe von aufeinander folgenden Umkehrpunkten mit Spiegel und Scala abgelesen und daraus direct die Grösse ε der Asymmetrie ermittelt. Dazu war dann noch Bestimmung der Ruhelage vor und nach den Schwingungsbeobachtungen erforderlich, zu welchem Zwecke jedesmal der Magnet bis auf Schwingungen von wenigen Scalenteilen be-

1) Nimmt man als den „Stab" einen Magneten, und drillt den Draht bis zu horizontaler Lage des Stabes, so hat man ein gegen Variationen der Verticalintensität empfindliches Instrument, das vielleicht der Lloyd'schen Wage in mancher Beziehung überlegen wäre.

2) Ausführliche Mitteilung des Beobachtungsmateriales nebst Rechnungen vgl. Inaug.-Diss. p. 35—51.

ruhigt wurde. Dabei stellte sich heraus, dass für eine hinreichend sichere Bestimmung der Asymmetrie bei deren Kleinheit immer eine grössere Anzahl von Schwingungen durch Mittelbildung zusammengefasst werden mussten.

Im allgemeinen ergab sich eine um so bessere Bestätigung der Formel (3) oder (4), je kleiner die Amplituden waren; um so kleiner wird ja auch die Asymmetrie, und schon bei Ableitung von (3) war die Voraussetzung gemacht, dass jene sehr klein sei. Als Gesamtresultat ergab sich eine gute Bestätigung der Theorie, gut in Anbetracht dessen, dass es sich immer nur um kleine Differenzen grosser Einzelwerte handelt. Einige Zahlen sollen mitgeteilt werden. Bei einer ersten Beobachtungsreihe betrug ω 111°, γ 50° 31',75. Dabei waren die auf den Bogen reducirten Elongationen bei einem Scalenabstande von 1300 Scalenteilen anfänglich nach der einen Seite 454,7, nach der anderen 464,4 Scalenteile. Gegen Schluss der Reihe betrugen die Elongationen im Mittel aus 12 aufeinander folgenden Umkehrpunkten 137,91 bez. 139,22. Hieraus folgt ε direct = 0,00050; die Berechnung nach (3) ergiebt denselben Wert, nach (4) 0,00054. Bei einer zweiten Reihe ergab sich für die Asymmetrie:

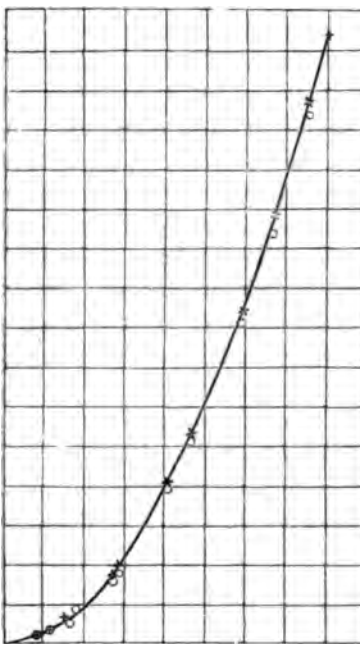


Fig. 2.

Elongationen	ε beobachtet	ε berechnet
148,98 bez. 150,08	0,000 81	0,000 88
113,71 „ 114,87	0,000 45	0,000 47

Bei zwei weiteren Versuchsreihen war die Asymmetrie grösser; es betrugen bei ihnen ω 221,3° und 261,8°; γ 56° 18'

und 72° 28′. Die Elongationen waren bei einer Reihe zu Anfang 378,1 nach der einen, 419,5 nach der anderen Seite; zu Ende 65,75 bez. 66,85. Bei der einen Reihe ergaben sich Abweichungen von Beobachtung und Berechnung in dem *einen*, bei der anderen Reihe in dem *anderen* Sinne. Vereinigt man die Werte von s aus diesen beiden Reihen durch Mittelbildung, so erhält man die in Fig. 2 mit ○ bez. + bezeichneten beobachteten bez. berechneten Werte der Asymmetrie als Function der Amplitude bei zweckmässig verändertem Maassstab.

III. Theorie der Schwingungen einer magnetischen Waage.

Als Typus eines Falles, in dem asymmetrische Schwingungen dadurch zu stande kommen, dass ein entgegengesetzt gerichtetes Drehungsmoment einer Newton'schen *Kraft* das Gleichgewicht hält, ist folgende Anordnung anzusehen, die auch dazu dienen kann, das Princip der absoluten Messung magnetischer Kräfte zu demonstriren.

An einer Waage sei an Stelle der einen Schale ein Magnetstab angehängt (Fig. 3). Senkrecht unter diesem Magneten wird ein zweiter aufgestellt, und zwar, wie wir im Folgenden annehmen, so, dass die ungleichnamigen Pole einander gegenüberstehen. Auf die Schale der anderen Seite sind so viel Gewichte aufgelegt, dass der Waagebalken sich wieder in horizontaler Lage im Gleichgewicht befindet. Dann befindet sich der Schwerpunkt S der Wage einschliesslich der daranhängenden Last nicht senkrecht unter dem Unterstützungspunkt U, sondern die Verbindungslinie SU beider Punkte bildet mit den Verticalen einen Winkel γ. In einer beliebigen Lage während der Schwingungen bildet der Waagebalken mit

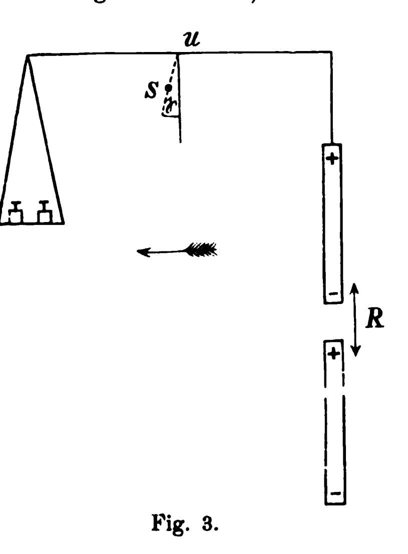


Fig. 3.

der Horizontalen einen Winkel α; dann bildet SU, Fig. 4, mit der Verticalen den Winkel $(\gamma + \alpha)$. Am einfachsten kann dann direct die Gleichung der lebendigen Kraft hingeschrieben werden. Wenn M die Gesamtmasse, d den Abstand SU, und g die Schwerebeschleunigung bedeutet, wird die potentielle Energie der Schwere

$$= -Mdg\cos(\gamma + \alpha).$$

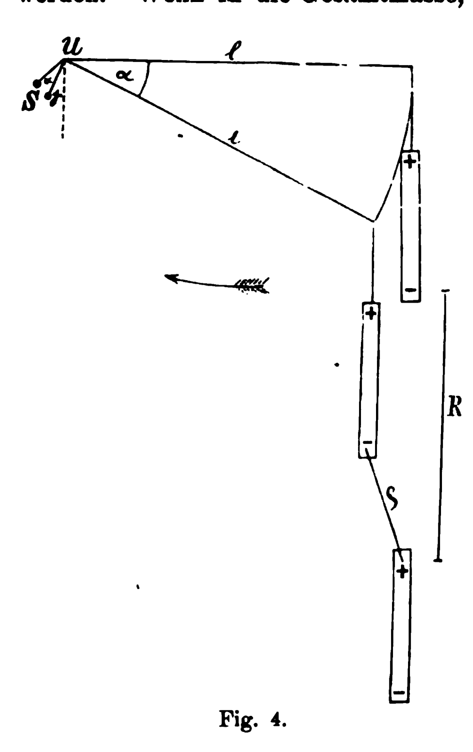


Fig. 4.

Für die magnetische Kraft nehmen wir an, dass die Magnete im Verhältnis zu ihrer Länge sehr nahe einander gegenüberstehen, noch näher im Verhältnis, als in Fig. 3 gezeichnet. Dann überwiegt weitaus die Wirkung der einander benachbarten Pole, sodass diese nur allein berücksichtigt zu werden braucht. (In Fig. 4 musste zur besseren Uebersicht der geometrischen Configuration der Wirklichkeit widersprechend der Abstand im Verhältnis sogar sehr gross gezeichnet werden.) Die potentielle Energie der magnetischen Kraft wird dann $-F/\varrho$, wo F eine Constante und ϱ der variable Abstand der einander zugekehrten Pole ist. Dieser Abstand sei bei horizontaler Lage des Waagebalkens R. Dann findet[1]) man aus Fig. 4, wenn noch l die halbe Waagebalkenlänge bedeutet,

(6) $$\varrho = \sqrt{R^2 - 2Rl\sin\alpha + 4l^2\sin^2(\alpha/2)}.$$

Den Wert von F findet man daraus, dass die Lage Fig. 3 eine Gleichgewichtslage ist:

(7) $$Mdg\sin\gamma = (F/R^2)\,l.$$

1) Vgl. P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 57—63.

In der Gleichung der lebendigen Kraft:

$$\frac{K}{2}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 - M d g \cos(\gamma + \alpha) - \frac{F}{\varrho} = \text{Const.}, \tag{8}$$

wo K das Trägheitsmoment bedeutet, sind für F und ϱ die angegebenen Werte einzusetzen. Die Constante wird dadurch bestimmt, dass als *ein* Umkehrpunkt $\alpha = +\vartheta$ angenommen wird; dann resultirt eine zu (2) analoge Gleichung, die gerade so behandelt wird. Für die Grösse der Asymmetrie folgt dann analog (3):

$$\varepsilon = \frac{2R^2 B - 2R^2\sqrt{EB} - 4B\sqrt{E}\, l \sin\vartheta}{R^2 C - 2lC\sqrt{E}\sin\vartheta - 2lB\sqrt{E}\sin(\gamma - \vartheta) : \sin\gamma}, \tag{9}$$

wo

$$B = R^2 + 2lR\sin\vartheta + 4l^2\sin^2(\vartheta/2)$$
$$C = 2lR\cos\vartheta + 2l^2\sin\vartheta$$
$$E = R^2 - 2lR\sin\vartheta + 4l^2\sin^2(\vartheta/2).$$

Nehmen wir die Amplitude ϑ als sehr klein an, so ergiebt sich[1]) entsprechend (4):

$$\varepsilon = \frac{2l^2/R^2}{\operatorname{ctg}\gamma - 2l/R}\,\vartheta^2. \tag{10}$$

Die Discussion dieses Ausdruckes[2]) zeigt, dass die grössere Elongation im Sinne einer Annäherung der beiden Magnete erfolgt. Für $R = \infty$, d. h. nach Fortnahme des festen Magneten wird $\varepsilon = 0$; denn es wird dann, wie aus Fig. 3 zu erkennen, auch $\gamma = 0$, d. h. bei horizontal äquilibrirtem Waagebalken liegt der Schwerpunkt unter dem Unterstützungspunkt. Lässt man bei gegebener Waage und gegebenen Magneten, deren Entfernung R kleiner werden, so muss man auf der linken Waagschale Gewichte zulegen, damit jedesmal der Waagebalken bei horizontaler Lage im Gleichgewichte sei. Wenn R kleiner wird, wächst also gleichzeitig γ und die Asymmetrie nimmt zu. Für einen bestimmten Wert r von R und den zugehörigen Wert γ_m von γ wird analog (5)

$$\operatorname{ctg}\gamma_m = 2l/r. \tag{11}$$

1) In der oben citirten Dissertation ist bei der Ausführung dieser Rechnung auf p. 64 und der analogen auf p. 69—71 eine zu weit gehende Vernachlässigung von Gliedern gemacht worden, von der aber die Schlussfolgerungen nicht betroffen werden.

2) P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 65—68.

Dann wird die Asymmetrie ε unendlich gross; gleichzeitig wird auch wieder die Gleichgewichtslage stabil-labil, wie durch die entsprechenden Ueberlegungen, wie die an (5) angeknüpften, zu erkennen. Bei noch grösserer Annäherung der Magnete wird das Gleichgewicht labil.

Eine noch nicht erwähnte Schwierigkeit liegt in der Definition des Abstandes R der sich anziehenden Pole. Die gewöhnliche Annahme, dass letztere um $^1/_{12}$ der Stablänge von den Enden entfernt zu denken sind, trifft jedenfalls nicht zu; denn die beiden nahe gegenüberstehenden Magnete wirken influenzirend aufeinander, im betrachteten Falle sich gegenseitig stärkend, sodass die Pole näher an die Endflächen gerückt zu denken wären. Welcher Wert von R zu nehmen ist, kann vermöge folgender Ueberlegung aus der Empfindlichkeit der Waage ermittelt werden. Hierzu nehmen wir nur die Werte für so kleine Zulagegewichte δ, dass von den erzeugten Ablenkungen β der Waage aus der horizontalen Stellung nur die ersten Potenzen berücksichtigt zu werden brauchen. Dann kann die Lagenänderung der beiden Magnete bei der um den Winkel β aus der Horizontalen herausgedrehten Balkenlage einfach als gegenseitige Annäherung um das Stück $l\beta$ betrachtet werden. In der abgelenkten Lage ist der Gesamtschwerpunkt S, Fig. 4, um den Winkel $(\gamma + \beta)$ aus der Verticalen herausgedreht; das zurückdrehende Moment der Schwere ist dem Drehungsmoment der magnetischen Kraft plus dem des im gleichen Sinne wirkend gedachten Zulagegewichtes δ gleich:

$$(12) \qquad M d g \sin(\gamma + \beta) = \frac{F l}{(R - l\beta)^2} + \delta l.$$

Für F wird der aus (7) folgende Wert eingesetzt, $\sin(\gamma + \beta)$ entwickelt, ebenso $(R - l\beta)^{-2}$ und für das „Gewicht“ Mg die Bezeichnung q eingeführt (so wie auch δ ein „Gewicht“ bedeuten soll). Dann folgt:

$$q\, d \left(\cos\gamma - 2\,(l/R) \sin\gamma\right) \beta = l\,\delta.$$

Die Empfindlichkeit μ der Waage bei untergestelltem Magneten ist definirt durch die Beziehung $\beta = \mu\,\delta$, sodass wir also erhalten:

$$q\, d \left(\cos\gamma - 2\,(l\,R) \sin\gamma\right) \mu = l.$$

Für $q\,d$ können wir noch eine andere Grösse einführen. Aus der Stellung Fig. 3 werde der untere Magnet fortgenommen und auf seiner Seite ein Gewicht p zugelegt, sodass der Balken wieder horizontal liegt. Dann ist $q\,d \sin\gamma = p\,l$.

Dies in obige Gleichung eingeführt, giebt:

(13) $$R = 2\,p\,l\,\mu / (\mu\,p \operatorname{ctg}\gamma - 1).$$

Dieser Wert für R wäre in (9) oder in (10) zu benutzen.

IV. Experimentelle Bestätigungen.

An einer *Demonstrations*waage mit weithin sichtbarem Zeiger lassen sich die asymmetrischen Schwingungen in dem beschriebenen Falle leicht zeigen. Man stelle die beiden Magneten recht nahe aneinander; jedoch nicht so nahe, dass nicht noch eine Lage stabilen Gleichgewichtes existirte. Entferne ich aus der letzteren die Waage mit der Hand, sodass die Magnete bis nahe an die labile Lage einander genähert sind, und lasse die Waage dann wieder los, so schwingt der Zeiger über die stabile Lage hinaus bis zu einem Umkehrpunkte auf der entgegengesetzten Seite, von dem man auf der Scala direct erkennt, dass er der Gleichgewichtslage bedeutend näher liegt, als der andere, der labilen Lage nahe Umkehrpunkt.

Zur *exacten Controle* der Theorie wurde durch Anbringung eines Spiegels die Waage zur Ablesung mit Fernrohr und Scala hergerichtet. Der Winkel γ wurde in der Weise bestimmt, dass von der Stellung Fig. 3 ausgehend der untere Magnet entfernt wurde; die Waage nimmt dann eine Stellung ein, bei welcher S unter U liegt, d. h. sie dreht sich um den Winkel γ im umgekehrten Uhrzeigersinn; γ kann durch die Ablenkung auf der Scala gemessen werden. Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit μ der Waage machte sich geltend, dass die Ablenkung β, die durch ein Zulagegewicht δ hervorgerufen wird, nicht einfach proportional δ gesetzt werden konnte, sondern

(14) $$\beta = \mu\,\delta + \nu\,\delta^2$$

gesetzt werden musste. Die Coefficienten μ und ν sind aus den beobachteten zusammengehörigen Wertepaaren von δ und β

nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen.[1]) Der so ermittelte Wert von μ ist derselbe, der in Formel (13) einzusetzen ist; denn letztere wurde abgeleitet unter der Annahme, dass die Zulagegewichte δ sehr klein seien und nur sehr kleine Ablenkungen β hervorrufen, sodass also μ in (13) und (14) übereinstimmend den Grenzwert von β/δ für verschwindend kleines δ vorstellt. Nach Bestimmung der angegebenen Grössen kann R aus (13) berechnet werden; es ergab sich, wie erwartet, dass die einander zugekehrten Pole der beiden Magnete gegenüber ihrer unbeeinflussten Lage einander genähert erscheinen und zwar von im Mittel 110 mm auf im Mittel 75 mm,

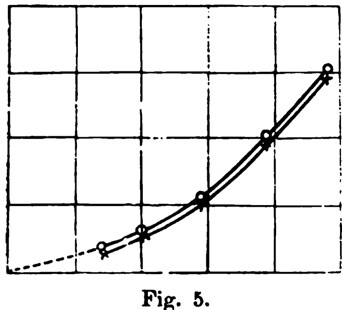


Fig. 5.

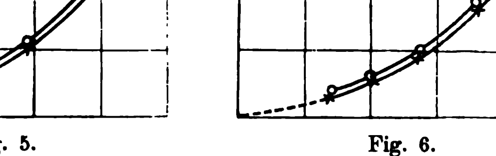


Fig. 6.

während der Abstand der Magnetendflächen im Mittel 60 mm betrug.

Bei zwei Beobachtungsreihen[2]) waren die in (13) und (9) oder (10) einzusetzenden Werte: $l = 200$ mm, $\gamma = 3^0 10',3$ bez. $= 3^0 50'$, $p = 1,35$ bez. $= 1,06$ g, $\mu = 389$ bez. 634 Scalenteile oder in Bogenmaass $= 0,05953$ bez. 0,0970 pro Gramm, $R = 71,28$ bez. 80,11 mm.

Andererseits wurden wieder in derselben Weise, wie im Abschnitt II auseinandergesetzt, Schwingungsbeobachtungen angestellt und aus ihnen die Asymmetrie direct ermittelt. Deren Grösse war in beiden Reihen ungefähr dieselbe; bei der ersten waren die Elongationen anfänglich 314,5 nach der einen, 339,0 nach der anderen Seite; zum Schluss 66,5 bez. 68,5. Die Uebereinstimmung zwischen den direct ermittelten und

1) P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 78—87.

2) l. c. p. 87—90. In der Berechnung von s sind unbedeutende Aenderungen anzubringen; vgl. Anm. 1 p. 357.

den nach (9) oder (10) berechneten Werten der Asymmetrie war ebenso befriedigend, wie bei den Messungen von II. Es zeigte sich auch hier wieder, dass die vereinfachte Formel (10) fast ebenso gute Werte gab, wie die genauere (9).

In Figg. 5 und 6 sind die beobachteten Werte ○ und die berechneten + von ε als Function der Amplitude ϑ graphisch abgetragen.

V. Zusammenhang von Asymmetrie der Schwingungen und der Ablenkungen.

Im vorigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die durch ein Zulagegewicht δ an der magnetischen Waage bewirkte Ablenkung β nicht einfach proportional δ gesetzt werden kann, sondern gesetzt werden muss:

$$\beta = \mu\,\delta + \nu\,\delta^2. \tag{14}$$

Das bedeutet aber eine *Asymmetrie der Ablenkungen*, d. h. zwei entgegengesetzt gleiche Zulagegewichte δ bringen Ablenkungen β hervor, die *nicht* entgegengesetzt gleich sind. Eine solche Asymmetrie der Ablenkungen ist immer dann vorhanden, wenn auch Asymmetrie der Schwingungen vorliegt. In dem Falle, den wir in I. und II. behandelt haben, können wir sie zeigen, indem wir den Torsionskopf noch um einen kleinen Winkel über ω hinaus, bez. von ω zurück drehen. Ganz allgemein wird für die abgelenkte Lage eine analoge Gleichung wie (12) gelten, welche aussagt, dass die Drehungsmomente der wirkenden Kräfte unter Hinzufügung eines kleinen ablenkenden Drehungsmomentes, welches wir im allgemeinen mit $\varDelta$ bezeichnen wollen, sich das Gleichgewicht halten. Die algebraische Summe der übrigen Drehungsmomente ist eine Function von β, welche die übrigen Grössen als Parameter enthält. Anstatt (12) erhalten wir daher für die Ablenkung allgemein eine Gleichung:

$$f(\beta) = \varDelta,$$

oder durch Entwickelung in eine Mac Laurin'sche Reihe, die mit dem dritten Gliede abgebrochen werde:

$$f(0) + \beta f'(0) + \frac{\beta^2}{2} f''(0) = \varDelta, \tag{15}$$

$f(0)$ ist die Summe der Drehungsmomente in der unabgelenkten Lage $\varDelta = 0$, $\beta = 0$; also gleich Null.

Folglich wird:

(16) $$\beta^2 f''(0) + 2\beta f'(0) = 2\Delta.$$

Diese Gleichung muss nach β aufgelöst werden. Wenn auch β^2 vernachlässigt werden könnte, würde $\beta = \Delta / f'(0)$ resultiren; diesem Werte muss sich der aus (16) ermittelte anschliessen, dadurch wird das Vorzeichen der auftretenden Wurzel entschieden. Letztere kann nach Potenzen von Δ entwickelt werden; dann ergiebt sich:

(17) $$\beta = \frac{\Delta}{f'(0)} - \frac{f''(0)}{2[f'(0)]^3}\Delta^2.$$

Durch den Coefficienten von Δ^2 ist die Grösse der Asymmetrie der Ablenkungen bestimmt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch die *Asymmetrie der Schwingungen* generell behandeln, aber nur unter der Voraussetzung kleiner Amplituden, sodass Ausdrücke entsprechend (3) und (9) nicht erhalten werden, sondern nur solche wie (4) und (10). Die Differentialgleichung für den variablen Winkel α wird:

(18) $$K\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -f(\alpha),$$

wo f dieselbe Function wie zuvor bedeutet. $f(\alpha)$ wird nun wieder in eine Mac Laurin'sche Reihe entwickelt, die mit dem dritten Gliede abgebrochen werde; da $f(0) = 0$, folgt:

$$K\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\alpha f'(0) - \frac{\alpha^2}{2}f''(0),$$

welche Gleichung eine Erweiterung der Differentialgleichung elastischer Schwingungen darstellt.[1]) Setzen wir fest, dass $\alpha = \vartheta$ *ein* Umkehrpunkt sei, so ergiebt die Integration

$$K\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = (\vartheta^2 - \alpha^2)f'(0) + \frac{\vartheta^3 - \alpha^3}{3}f''(0).$$

Setze ich dies $= 0$ und dividire durch $(\vartheta - \alpha)$, so erhalte ich die Gleichung für den *anderen* Umkehrpunkt, und zwar eine quadratische; die Entscheidung über das Vorzeichen der Wurzel liefert die Ueberlegung, dass für $f''(0) = 0$ der andere Umkehrpunkt $\alpha = -\vartheta$ werden müsste. Die vorkommende

1) P. Schulze, l. c. p. 25—30.

Wurzel kann nach ϑ entwickelt werden; für den anderen Umkehrpunkt ergiebt sich dann der Wert:

$$\alpha = -\vartheta - \frac{f''(0)}{3f'(0)}\vartheta^2.$$

Gemäss der Definition von ε ist also:

(19) $$\varepsilon = -\frac{f''(0)}{3f'(0)}\vartheta^2$$

der Form nach mit (4) und (10) übereinstimmend. Die Asymmetrie der kleinen Schwingungen ist also *allgemein* dem Quadrate der Amplitude proportional; und in der That lassen sich die beobachteten Curven Figg. 2, 5 und 6 auch ungezwungen so verlängern, dass sie im Anfangspunkte die Abscissenaxe berühren.

Zwischen ε und der durch (17) gegebenen Asymmetrie der Ablenkungen folgt jetzt eine einfache Beziehung.

Schreiben wir statt (17) zur Abkürzung:

(20) $$\beta = m\Delta + n\Delta^2,$$

so wird

(21) $$\varepsilon = \frac{2}{3}\frac{n}{m^2}\vartheta^2.$$

Nach dieser Formel würde allgemein für kleine Schwingungen deren Asymmetrie berechnet werden können, wenn die asymmetrischen Ablenkungen gemessen und in der Form (20) dargestellt sind.

In den vorliegenden *Beobachtungen* ist auch bereits die Gelegenheit zur Prüfung der Beziehung (21) zwischen den asymmetrischen Schwingungen und Ablenkungen gegeben. Das in der Gleichung (14) vorkommende δ hängt mit Δ von (20) so zusammen, dass

$$\Delta = l\delta.$$

Zwischen den Coefficienten beider Gleichungen gilt daher:

$$ml = \mu, \quad nl^2 = \nu,$$

und aus (21) wird:

(22) $$\varepsilon = \frac{2}{3}\cdot\frac{\nu}{\mu^2}\vartheta^2.$$

In Anknüpfung an (14) wurde auf p. 360 bereits erwähnt, dass μ *und* v aus den Ablenkungen zu berechnen waren, wenn auch damals nur die Werte von μ angegeben und gebraucht wurden.[1]) Aus den beiden damaligen Beobachtungsreihen folgte $v = 65{,}6$ bez. 241 Scalenteile oder im Bogenmaass $= 0{,}01003$ bez. $0{,}0369\ g^{-2}$. Daraus folgt im Bogenmaass $2v/3\mu^2 = 1{,}89$ bez. 2,6. Durch Einsetzung in (22) kann ε berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen werden. Eine *gute* Uebereinstimmung ist nach den Voraussetzungen *dieses* Abschnittes nur für sehr kleine Amplituden zu erwarten. Es ergiebt sich z. B. bei der ersten Reihe von Schwingungsbeobachtungen:

Für ϑ =	ε ber. nach (22)	ε beobachtet
0,04771	0,0043	0,0031
3859	28	21
2856	16	12
2047	0,00079	0,00060
1480	41	40

Wie vorauszusehen, findet sich also bei grösserer Amplitude eine erhebliche Abweichung zwischen den aus der Asymmetrie der Ablenkungen berechneten und den beobachteten Werten von ε. In der That würde die Beibehaltung eines weiteren Gliedes in der Mac Laurin'schen Reihe Gl. (15) und in der Entwickelung von (18) zur Folge haben, dass in (17) bez. (19) noch ein Glied mit Δ^3 bez. ϑ^3 auftreten müsste; dasjenige in (19) würde von der Integration her mit dem Nenner 4 behaftet sein, sodass auch in (21) ein weiteres Glied mit einem anderen Coefficienten hinzutreten würde. In dieser Weise müsste für grössere Amplituden die Theorie abgeändert werden.

Für kleine Amplitude ergiebt sich aber in den Werten 0,00041 berechnet, 0,00040 beobachtet eine sehr befriedigende Bestätigung des in (21) ausgedrückten Zusammenhanges zwischen Asymmetrie der Ablenkungen und der Schwingungen.

1) P. Schulze, l. c. p. 78—83.

VI. **Schlussfolgerungen.**

Man kann also für asymmetrische Schwingungen von grösseren Amplituden für jeden einzelnen Fall solche Theorien aufstellen, wie in Abschnitt I. Gl. (1)—(3), III. (6)—(9) geschehen ist, oder aber auch allgemein für kleine Amplituden wie in V., (18) u. (19), woraus I. Gl. (4) und III. Gl. (10) als Specialfälle folgen; dadurch kann man die Asymmetrie der Schwingungen aus anderen Daten der betreffenden Anordnung berechnen. Andererseits kann man auch, wie in V. Gl. (14)—(17), aus Messung der asymmetrischen Ablenkungen nach (20), (21) diejenige kleiner Schwingungen berechnen. In den vorstehend untersuchten Fällen, in denen die Asymmetrie *absichtlich* vergrössert wurde, ergab sich gute Uebereinstimmung der Theorien und der Beobachtungen. In den meisten Fällen, die sich *von selbst* darbieten, wird die Asymmetrie kleiner sein, und es wird daher a fortiori auf Grund analoger theoretischer Ueberlegungen die Grösse der Asymmetrie sich hinreichend sicher vorausberechnen oder auch die an Nullpunktsbestimmungen aus Umkehrpunkten wegen der Asymmetrie anzubringende Correction angeben lassen.

Bei der Anwendung der Waage auf die Bestimmung der Gravitationconstante, wie sie z. B. von Krigar-Menzel und dem einen von uns ausgeführt worden ist[1]), liegen die Verhältnisse ganz analog dem in III. und IV. behandelten Falle Die Rechnung[2]) ergiebt, dass die Asymmetrie der Schwingungen verschwindend klein war, wie von vornherein danach zu vermuten, dass der Abstand der Attractionscentren der gravitirenden Massen, dem R der Formeln (9) und (10) entsprechend, gross war (nämlich mehr als 1 m).

Den asymmetrischen ähnliche Schwingungen werden auch vorkommen bei der Wärmebewegung der Atome derjenigen festen Elemente, welche Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetz bilden, wie wenigstens nach der Erklärung dieser Aus-

1) F. Richarz u. O. Krigar-Menzel, Anh. z. d. Abh. d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin 1898 bei Georg Reimer.

2) P. Schulze, l. c. p. 75—77. Bei Berücksichtigung der obigen Anm. 1 auf p. 357 gilt die gezogene Schlussfolgerung a fortiori.

nahmen[1]) anzunehmen ist. Die von den Nachbaratomen ausgeübten Kräfte sind dabei die Ursache, dass die durch die Entfernung des betrachteten Atomes aus seiner Gleichgewichtslage erweckten Kräfte nicht einfach als „elastische“ anzusehen sind.

Dieser Fall verdient noch eine besondere Berücksichtigung.

Marburg i. H. und Greifswald, Physikal. Inst. d. Univ., im August 1901.

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48.** p. 708. 1893; **67.** p. 704. 1899 Naturw. Rundsch. p. 15 April 1900.

(Eingegangen 25. März 1902.)

8. *Ueber die anomale Aenderung des longitudinalen Elasticitätsmoduls einiger Gläser mit der Temperatur und über den Einfluss gewisser Schwingungen auf den Elasticitätsmodul nach vorausgegangenen Erwärmungen;* *von Ernst Wandersleb.*

(Auszug aus der Jenaer Dissertation 1902.)

Im Laufe der Untersuchungen über den Elasticitätsmodul von Gläsern in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, deren Resultate Winkelmann früher[1]) veröffentlichte, beobachtete er bei zwei Antimon enthaltenden Gläsern ein anomales Verhalten, indem er eine Abnahme der relativen Durchbiegung der betreffenden Glasstäbe mit zunehmender Temperatur constatirte, die nicht durch die thermische Ausdehnung der Gläser zu erklären war, die vielmehr auf eine Zunahme des Zugmoduls mit wachsender Temperatur hinwies.[2]) Einer Anregung Winkelmann's folgend, machte Verfasser weitere experimentelle Untersuchungen über diese Erscheinung. Es mag gestattet sein, hier kurz über Methode, Material und Ergebnisse der Untersuchung zu referiren.

Wie bei Winkelmann, wurde der Zugmodul aus Biegungsversuchen mit der König'schen Methode der Spiegelablesung bestimmt. Der benutzte Apparat war derselbe, den Winkelmann speciell für die Versuche bei hohen Temperaturen construirt hat.[3]) Insbesondere bewährte sich die von ihm für Benutzung in hohen Temperaturen angegebene und zuerst angewendete Modification der König'schen Methode der Spiegelablesung — die Spiegel durch total reflectirende Prismen ersetzt — auch hier wieder vorzüglich.

---

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 61. p. 105. 1897.
2) Bisher nicht veröffentlicht.
3) A. Winkelmann, l. c.

Die Winkelmann'sche Versuchsanordnung wurde nur in folgenden zwei Punkten geändert bez. ergänzt:

Die Be- und Entlastung der Stäbe wurde bei Winkelmann dadurch bewerkstelligt, dass ein Gehülfe den Hebel, der die Last auf den Stab übertrug, mit der Hand hob und senkte. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Be- und Entlastung nach dem Vorgange von Thomas[1]), der den Winkelmann'schen Apparat zu entsprechenden Versuchen an Flusseisenstäben benutzte, pneumatisch vorgenommen. Diese Art der Belastungsauslösung hat vor jener den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und bietet eine grössere Gleichmässigkeit und Regulirbarkeit der Belastungsgeschwindigkeit, als die manuelle Bewegung des Hebels.

Die Fixirung des Momentes, in dem die volle Last auf den Glasstab übertragen war, als Zeitpunkt der Ablesung, geschah nicht nur mit dem Auge (momentaner Stillstand der Scalenverschiebung im Beobachtungsfernrohr), wie bei Winkelmann und Thomas, sondern wurde gleichzeitig durch das Gehör vollzogen, indem im gegebenen Augenblick ein geeignet geschaltetes Telephon aussetzte, das von einem kleinen Inductorium angeregt wurde.

Beide Anordnungen unterstützten die Bequemlichkeit und Präcision der Ablesungen besonders dann, wenn, wie es in hohen Temperaturen häufig geschah, an die zu bestimmende reguläre Anfangsdurchbiegung eine starke Zunahme der Durchbiegung während des constanten Zwanges sich anschloss.

Das Untersuchungsmaterial bildeten einige Gläser des *Jenaer Glaswerkes*, darunter sechs, welche Antimonsäure enthielten, und zwar lagen sie, entsprechend der benutzten Versuchsanordnung, vor in Form von parallelepipedischen Stäben von 130 mm Länge, 15 mm Breite und 3—4 mm Dicke.

Bei Zimmertemperatur wurden, soweit ältere Beobachtungen vorliegen, in Uebereinstimmung mit denselben, wesentliche Unterschiede gefunden zwischen einem *stabilen* elastischen Zustand, in dem sich die Glasstäbe vor Erwärmungen befanden, den wir als „Normalzustand“ bezeichnen wollen, und einem gewissen Eingriffen gegenüber *labilen* elastischen Zu-

1) P. Thomas, Inaug.-Diss., Jena 1899. Auszug daraus Ann. d. Phys. 1. p. 232. 1900.

stand, der sich im Anschluss an Erwärmungen ergab, den wir als „Accommodationszustand" bezeichnen wollen:

a) Die im Normalzustande ermittelten Werte E_n sind um 0,7—2 Proc. kleiner als die im Accommodationszustande ermittelten Werte E_a, eine Erscheinung, die in ähnlichen Grenzen Winkelmann bei Gläsern und andere Beobachter bei Metallen gefunden haben.

b) Im Normalzustande war das Hooke'sche Gesetz streng erfüllt bis nahe an die Grenze der Bruchfestigkeit, im Accommodationszustande zeigte sich eine verzögerte Zunahme des Quotienten $v = V/P$, d. h. des Quotienten aus der Grösse der Durchbiegung und der durchbiegenden Kraft.

c) Im Normalzustande waren viele kurz aufeinanderfolgende Biegungsbeanspruchungen (Biegung nur nach *einer* Seite) ohne erheblichen Einfluss auf die Grösse der relativen Durchbiegung v, im Accommodationszustande hatten sie meist eine erhebliche Verringerung derselben, d. h. eine weitere Entfernung vom Normalzustande zur Folge.

d) Der Accommodationszustand war, auch wenn er nach häufigen Erwärmungen und Abkühlungen unverändert auftrat, gegen gewisse mechanische Eingriffe äusserst labil und *konnte in kurzer Zeit, einigen Minuten bis einigen Stunden, in den Normalzustand dadurch übergeführt werden, dass Schwingungen von Stimmgabeln mittlerer Tonhöhe in bestimmter Anordnung auf den betreffenden Glasstab wirkten.* Die diesbezüglichen Versuche wurden auf Anregung des Hrn. Prof. Straubel hin begonnen. Umfangreiche Beobachtungsreihen, durch die festgestellt werden sollte, welcher Eingriff speciell den oft plötzlichen, oft allmählicheren, aber stets deutlichen Uebergang aus dem Accommodationszustande in den Normalzustand herbeiführte, ergaben kein einheitliches Resultat. Nur soviel lässt sich sagen, dass, wenn überhaupt, so doch nicht ausschliesslich die *regulären* Schwingungen der benutzten Stimmgabeln, auf die Glasstäbe übertragen, den besprochenen Umschlag veranlassen; denn dieser blieb sehr oft aus, nachdem jene Schwingungen intensiv im Stabe aufgetreten waren.

Eine selbst auf 400° erhitzte Stimmgabel aus Stahl zeigte nach der Erhitzung dieselbe Schwingungszahl wie vor der Erhitzung, also keine Zunahme von E_{15}.

Die Normalwerte E_n bei Zimmertemperatur liegen bei den untersuchten elf Gläsern in den Grenzen, die Winkelmann gefunden hat, nämlich zwischen 5000 und 8000 kg/mm².

Die Aenderung von E mit der Temperatur wurde nur bei *sechs Antimon enthaltenden Gläsern* untersucht. Von diesen hatte Winkelmann bereits *zwei Borosilikatgläser* mit 3,5 Proc. und 20 Proc. Sb_2O_3 untersucht und gefunden, dass dieselben eine *Zunahme von E mit wachsender Temperatur* zeigen.[1]) Dasselbe Resultat ergaben unsere Versuche, ferner zeigten zwei weitere Borosilikatgläser mit 3,5 Proc. und 21 Proc. Sb_2O_3 das gleiche anomale Verhalten; *zwei andere borsäurefreie Gläser mit 10 Proc. und 15 Proc.* Sb_2O_3 *verhielten sich dagegen normal*, d. h. sie wiesen eine Abnahme von E mit wachsender Temperatur auf.

Zur Erklärung dieser Verschiedenheit in der Wirkung des Antimons in den sechs Gläsern könnte man zunächst annehmen, dass die chemische Verschiedenheit zwischen dem rein silikatischen und dem borsäurehaltigen Lösungsmittel des Antimons das normale bez. anomale Verhalten der betreffenden Gläser bedingte. Dass bei Gläsern der Eintritt desselben Metalloxydes je nach der Art des Lösungsmittels entgegengesetzte Aenderungen gewisser physikalischer Constanten herbeiführen kann, ist schon beobachtet. Wie mir Hr. Dr. Zschimmer vom Glaswerk Schott u. Gen. in Jena mitteilt, steigt z. B. die optische Constante

$$\nu = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}$$

bei Lithium*boraten* mit zunehmendem Li_2O-Gehalt, bei Lithium*silikaten* nimmt sie dagegen mit zunehmendem Li_2O-Gehalt ab.[1])

Eine andere Möglichkeit wäre folgende Annahme: Zwischen Silikaten und Borsilikaten bestehe kein so wesentlicher Unterschied, dass das Antimonoxyd in dem einen die entgegengesetzte Wirkung auf die Aenderung des Elasticitätsmoduls haben könne wie im anderen Lösungsmittel. Es sei dieselbe vielmehr nicht eine monotone Function des Antimongehaltes, sondern eine Function mit einem Maximum und einem Minimum. Auch hierfür finden sich in dem Verhalten mancher Gläser bezüglich der Abhängigkeit der Lichtbrechung und

1) Bisher nicht veröffentlicht.

Dispersion von dem Procentgehalt an Oxyden Analogien, die mir ebenfalls Hr. Dr. Zschimmer mitteilte.

Welche von den beiden hier angeführten Erklärungen das Richtige trifft, muss durch entsprechende Versuchsreihen mit neuen Glasschmelzen entschieden werden. Es sei noch an die bekannte Erscheinung erinnert, dass beim *Nickelstahl* der Ausdehnungscoefficient abnimmt, wenn man den Ni-Gehalt bis zu einem gewissen Punkte steigert, dass er aber bei weiterer Steigerung des Ni-Gehaltes wieder zunimmt.

Die Ergebnisse der Versuche mit den Antimongläsern — es wurden dabei Temperaturen bis zu 350° bez. 450° erreicht, die schon nahe bei den Erweichungspunkten der betreffenden Gläser liegen — werden mit genügender Annäherung dargestellt durch die Formeln:

1. für die anomale Aenderung bei den ersten vier Gläsern:

$$E_t = E_{15} \cdot \frac{1}{1 - \alpha(t - 15) + \beta(t - 15)^2};$$

2. für die normale Aenderung bei den letzten Gläsern:

$$E_t = E_{15}\{1 - \alpha(t - 15)^\beta\}.^{1)}$$

Die α und β sind positive Constanten, die Grössen E_{15} die Werte von E im Accommodationszustande nach Erwärmungen.

Die Maxima aller vier anomal verlaufenden Curven $E(t)$ liegen bei 200° und sind rund 2 Proc. *grösser* als die entsprechenden Werte E_{15}.

Bei den normal verlaufenden Curven ist E_{200} um 2,1 Proc. bez. 2,2 Proc. *kleiner* als E_{15}; mit weiter wachsender Temperatur wächst auch diese Differenz, sodass E_{350} um 5,65 Proc. bez. 5,96 Proc. kleiner ist als der entsprechende Wert E_{15}.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Geh. Hofrat Prof. Winkelmann und Hrn. Prof. Straubel für ihre freundlichen Anregungen zu und während der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Jena, März 1902.

1) Diese Formel schon von Winkelmann benutzt. Vgl. Wied. Ann. **61.** p. 105. 1897.

(Eingegangen 21. März 1902.)

9. *Ueber die Polarisationscapacität des Palladiums; von Max Wien.*

Ausser dem Maximalwert ist noch der sogenannte Initialwert der galvanischen Polarisation von besonderem Interesse: Für geringe durch eine Flüssigkeitszelle gegangene Elektricitätsmengen ist die entstehende elektromotorische Kraft proportional dieser Elektricitätsmenge: die Zelle verhält sich daher einem variablen Strome gegenüber annähernd wie ein Condensator.[1])

Versuche mit Wechselstrom haben ergeben, dass die einfache Annahme einer Capacität zur Erklärung der Erscheinung nicht ausreicht[2]): es tritt ausserdem noch eine scheinbare Vermehrung des Widerstandes der Zelle auf. Man kann dieselbe durch eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes erklären: je kleiner die Polarisationscapacität und je grösser die Phasendifferenz ist, um so höher ist die Vermehrung des Widerstandes.

Es lassen sich drei Gruppen von Flüssigkeitszellen unterscheiden. Typisch für die erste Gruppe sind Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure: sie zeigen kleine Polarisationscapacität und kleine Phasendifferenz. Beide sind nur wenig abhängig von der Frequenz des Wechselstromes. Die zweite Gruppe bilden die sogenannten unpolarisirbaren Elektroden erster und zweiter Art: Ihre Polarisationscapacität ist gross und nimmt mit der Frequenz ab, die Phasendifferenz ist annähernd gleich $\pi/4$. Aehnlich wie die vorige verhält sich nach den bisherigen Versuchen die dritte Elektrodengruppe: platinirte oder durch einen gleichzeitig hindurchgeschickten constanten Strom polarisirte Platinelektroden, sie zeigen hohe Phasendifferenz und grosse von der Schwingungszahl abhängige Polarisationscapacität.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 443. 1872.

2) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896; E. Orlich, Inaug.-Diss., Berlin 1896.

E. Warburg[1]) hat zunächst für die unpolarisirbaren Elektroden eine Theorie aufgestellt, die auf der Concentrationsänderung der Lösung an den Elektroden und der Diffusion begründet ist und für gewisse Fälle sogar zur zahlenmässigen Auswertung der Polarisationscapacität führt.[2])

In letzter Zeit[3]) hat Warburg seine Theorie auch auf die Gruppen 1 und 3 ausgedehnt, indem er die Phasendifferenz durch Absorption der gasförmigen Zersetzungsproducte durch die Elektroden und den umgebenden Elektrolyten und Diffusion erklärt. Seine Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

Ist C die Polarisationscapacität, ψ die Phasendifferenz, n die Schwingungszahl des Wechselstroms in 2π Secunde, k_1 eine von der Diffusion und Absorption von Metall und Flüssigkeit abhängige Constante, e die elektromotorische Kraft der Polarisation, γ die Raumdichte, Γ die Oberflächendichte des Wasserstoffs, $\mu = \partial \Gamma / \partial \gamma$, A das elektrochemische Aequivalent des Silbers, $\mathfrak{A}$ das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, so ist

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{1}{1 + \mu \sqrt{2 n / k_1}}, \quad C = \frac{107,9}{A . \mathfrak{A}} \cdot \frac{\sqrt{k_1 / 2 n}}{(\partial e / \partial \gamma)_{\gamma = \gamma_0} \sin \psi}.$$

Es werden zwei Grenzfälle unterschieden:

1. Ist $\mu \sqrt{2 n / k_1}$ unendlich gross gegen 1, so ist

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{1}{\mu \sqrt{2 n / k_1}}$$

unendlich klein und gleich $\sin \psi$,

$$C = \frac{\mu . 107,9}{(\partial e / \partial \gamma)_{\gamma = \gamma_0} A \mathfrak{A}} \text{ [4])}$$

---

1) E. Warburg, Wied. Ann. **67.** p. 493. 1899.

2) E. Neumann, Wied. Ann. **67.** p. 499. 1899.

3) E. Warburg, Ann. d. Phys. **6.** p. 125. 1901.

4) Im Text fehlt versehentlich μ. Setzt man

$$(\partial e / \partial \gamma)_{\gamma = \gamma_0} = \partial e / \partial \Gamma . \partial \Gamma / \partial \gamma = \partial e / \partial \Gamma . \mu,$$

so ist

$$C = \frac{107,9}{\mathfrak{A} . A} \cdot \frac{1}{\partial e / \partial \Gamma},$$

und man könnte aus den Versuchen die Constante $(\partial e / \partial \Gamma)_{\Gamma = \Gamma_0}$, also die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Oberflächendichte berechnen. Viel würde jedoch nicht damit gewonnen sein, da man über Γ und seine Abhängigkeit von γ wenig weiss.

unabhängig von der Schwingungszahl. Es entspricht dieser Grenzfall unserer Gruppe 1.

2. Ist $\mu \sqrt{2\,n/k_1}$ unendlich klein gegen 1, so wird

$$\operatorname{tg}\psi = 1, \quad \psi = \pi/4, \quad \sin\psi = 1/\sqrt{2},$$

$$C_1 = \sqrt{k_1/n}\,\frac{107{,}9}{(\partial\,e/\partial\,\gamma)_{\gamma=\gamma_0}\,A\,.\,\mathfrak{A}}\,.$$

Hiernach ist in diesem Grenzfall die Phasendifferenz constant gleich $\pi/4$, und die Capacität proportional der Wurzel aus der Schwingungsdauer: eine schnellere Abnahme der Capacität ist nach dieser Theorie mithin nicht möglich, eine Phasendifferenz von über 45° nur, wenn μ negativ ist, also in besonderen Ausnahmefällen.

Offenbar stellt diese Theorie die Grunderscheinungen, wie die bisherigen Versuche sie ergeben, im ganzen richtig dar. Dennoch sind im einzelnen Differenzen vorhanden, z. B. soll die Phasendifferenz im Grenzfall 1 proportional $1/\sqrt{n}$ sein, während dieselbe nach meinen Versuchen annähernd unabhängig von der Schwingungszahl ist. Es erschien deshalb wünschenswert, eine neue genauere Prüfung der Theorie vorzunehmen. Dabei wurde der Bereich der Schwingungszahlen möglichst gross genommen, und als Elektrodenmetall *Palladium* gewählt. Falls die Erscheinung der Polarisation bei Wechselstrom wesentlich von der Absorption abhängt, so macht die grosse Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff ein besonderes Verhalten dieses Metalles wahrscheinlich.

Die *Methode* entsprach genau der früher benutzten: die Polarisationscapacität wurde durch Selbstinduction compensirt, und die Widerstandsvermehrung in der Wheatstone'schen Brücke gemessen. Der Wechselstrom besass die Frequenzen 64, 256 und 1024, als Unterbrecher diente für die Frequenz 64 eine Stimmgabel, für 256 ein Saitenunterbrecher mit Quecksilbercontact, für 1024 ein Saitenunterbrecher mit Platincontact. Als Messinstrumente gebrauchte ich für die Schwingungszahl 64 ein optisches Telephon, für die Schwingungszahlen 256 und 1024 Vibrationsgalvanometer in der kürzlich angegebenen Form.[1])

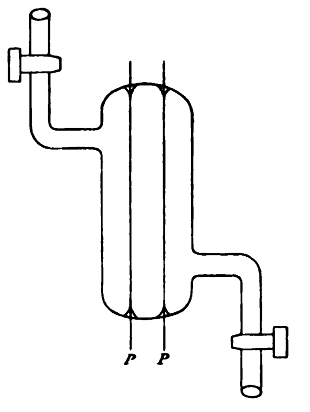
1) M. Wien, Ann. d. Phys. 4. p. 429. 1901.

Als Elektroden dienten, wo nicht anders angegeben, in Glasröhren eingeschmolzene Palladiumdrähte von 0,029 cm Dicke und bis zu 5 cm Länge. Ihr Abstand betrug ca. 1 cm.

Bei dieser geringen Elektrodenfläche musste der Strom, um die Stromdichte innerhalb der Grenzen der Initialcapacität zu halten, sehr geschwächt werden. Bei blanken Palladiumelektroden mussten deshalb bei einem Widerstand der primären Spule des Inductoriums von 0,3 Ohm und einem Accumulator als Stromquelle bis zu [illegible]00 Ohm Ballastwiderstand in den primären Kreis eingeschaltet werden. Die Empfindlichkeit der Messinstrumente erlaubte trotzdem genügend genaue Messungen.

Als Elektrolyt diente Schwefelsäure bester Leitfähigkeit. Versuche mit anderen Lösungen ergaben nichts wesentlich Neues.

In der Flamme des Bunsenbrenners ausgeglühte Palladiumelektroden gaben unsichere mit der Dauer des Ausglühens steigende Werte der Polarisationscapacität. Ich komme hierauf zurück. Die Drähte wurden daher elektrisch ausgeglüht und zwar wurden sie, um sie an der Luftpumpe von Gasen befreien zu können, in ein Glasgefäss von der in der Figur angegebenen Form eingeschmolzen. Zunächst wurde das Gefäss, wie es vom Glasbläser kam, ausgespült und mit Schwefelsäure beschickt; nach 24 Stunden ergaben sich die folgenden Werte. N bedeutet die Frequenz, L die compensirende Selbstinduction, Δw die Widerstandsvermehrung in Ohm, C die Polarisationscapacität in Mikrofarad, ψ die Phasendifferenz. Der zur Bestimmung von Δw notwendige wahre Widerstand der Flüssigkeitszelle wurde später nach Ueberziehen der Elektroden mit Palladiumschwarz mittels des Hörtelephons zu 0,45 Ohm festgestellt.



P P Palladiumdrähte.

N	L	Δw	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$	C/cm^2	ψ
256	$1{,}04 \cdot 10^5$	12,15	2,73	16,5	4° 10′
1024	$7{,}2 \cdot 10^6$	2,85	0.64	14,9	3 30

Das Gefäss wurde luftleer gemacht und die Palladiumdrähte 10 Minuten bis zu heller Rotglut erhitzt. Gleich nach Füllen des Gefässes mit Schwefelsäure ergab sich:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
256	$5,1 \cdot 10^7$	5,00	1,13	33,6	3° 30′
1024	$3,47 \cdot 10^6$	1,25	0,28	30,9	3 10
		Nach 15 Stunden:			
256	$1,3 \cdot 10^8$	11,6	2,6	13,2	3° 10′
1024	$8,85 \cdot 10^6$	2,68	0,60	12,2	2 50
6 Stunden an der Luftpumpe geglüht, gleich nach Füllung:					
256	$1,6 \cdot 10^8$	24,6	5,5	10,7	5° 30′
1024	$1,07 \cdot 10^7$	5,39	1,2	10,1	4 30
		Nach 2 Stunden:			
256	$1,8 \cdot 10^8$	21,75	4,9	9,5	4° 20′

Offenbar kann man hier durch Entfernen der Gase zu denselben kleinen Werten der Polarisationscapacität gelangen, die Schönherr[1]) für in der gleichen Weise behandeltes Platin gefunden hat. Die Werte der Phasendifferenz sind klein und annähernd unabhängig von der Frequenz: *überhaupt zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen blanken Palladium- und blanken Platinelektroden.*

Wenn eine gleich grosse Berührungsfläche von Wasserstoff mit Palladium und mit dem Elektrolyten vorhanden ist, so dürfte in gleichen Zeiten das Palladium sehr viel grössere Mengen des Wassertoffs absorbiren wie die Flüssigkeit. Da das Palladium nun nach den obigen Versuchen sich ebenso verhält wie das viel weniger Wassertoff absorbirende Platin, beide Metalle sehr geringe Phasendifferenzen zeigen, während nach früheren Versuchen[2]) Silber und Nickel viel grössere aufweisen, so scheint mir die Absorption bei blanken Palladium- und Platinelektroden überhaupt keine wesentliche Rolle zu spielen, sondern es muss der der Widerstandsvermehrung entsprechende Energieverlust, auf andere Weise erklärt werden. Dafür spricht auch der Umstand, dass die Theorie für kleine Phasendifferenzen durch Absorption eine Proportionalität mit der Wurzel aus

1) P. Schönherr, Ann. d. Phys. **6.** p. 116. 1901.
2) M. Wien, l. c.

der Schwingungsdauer verlangt, während die früheren und auch die vorliegenden Versuche nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Frequenz erkennen lassen.

Welches der wahre Grund des Energieverlustes ist, dafür geben auch die vorliegenden Versuche keinen sicheren Anhalt. Ich möchte nur nochmals darauf hinweisen, dass *schlecht leitende Oberflächenschichten* zu ähnlichen Erscheinungen Veranlassung geben können. Das Vorhandensein solcher Schichten ist bei Blei durch Scott[1]) nachgewiesen, bei Zink und Kupfer durch meine früheren Versuche wenigstens wahrscheinlich gemacht. Ferner können auch Energieverluste *thermischer Natur* vorliegen: die Ausscheidung der Gase und die Rückbildung von Wasser sind mit Wärmevorgängen verbunden, die nicht notwendig genau reversibel sein müssen. Auch *Localströme* zwischen nicht ganz gleichen Teilen derselben Elektrode oder zwischen den äussersten und mehr zurückliegenden Schichten der Oberfläche können einen Energieverlust durch Joule'sche Wärme bewirken, abgesehen von der durch sie hervorgerufenen Depolarisation. Schliesslich kommt auch noch die Widerstandsvermehrung durch die *periodischen Concentrationsänderungen* an den Elektroden in Betracht, die Warburg, wie schon erwähnt, zur Erklärung der Polarisation „unpolarisirbarer“ Elektroden in erfolgreicher Weise benutzt hat.

Die Befreiung der Elektroden von den anhaftenden Gasen vermindert die Polarisationscapacität: es war wahrscheinlich, dass die Bereicherung der Elektroden an Gas speciell an Wasserstoff die Polarisationscapacitäten erhöhen würde. Da ich nicht durch Hinzufügung einer constanten elektrischen Spannung besondere Verhältnisse schaffen wollte, so wurde nicht wie bei Scott und Schönherr gleichzeitig ein constanter Strom durch die Zelle geschickt, sondern es wurde die Elektrodenoberfläche vorher mit Wasserstoff „gesättigt“, indem man sie als negative Elektrode bei elektrolytischer Wasserzersetzung benutzte und die Zersetzung einige Minuten hindurch fortdauern liess. Die dadurch bewirkte Veränderung war sehr constant, konnte durch Waschen oder Auskochen nicht entfernt werden, und

1) A. M. Scott, Wied. Ann. 67. p. 388. 1899.

ging erst allmählich im Laufe mehrerer Tage langsam zurück, vermutlich, weil der Wasserstoff allmählich in die inneren Teile des Metalles hineindiffundirte.[1]) Zu den Versuchen wurden in Glasröhren eingeschmolzene Drähte verwandt. Sie wurden an der Luft elektrisch ausgeglüht und dann ausgekocht; dadurch konnte ein recht constanter Zustand der Oberfläche erreicht werden.

5 cm lange Palladiumelektroden, nach Glühen und Auskochen sogleich untersucht:

N	L	Δw	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$	C/cm^2	ψ
256	$7{,}5 \cdot 10^7$	10,3	2,3	22,9	4° 50′
		Nochmals ausgeglüht und ausgekocht:			
256	$7{,}8 \cdot 10^7$	11,7	2,6	21,9	5° 20′
		Mit H gesättigt:			
256	$1{,}95 \cdot 10^7$	5,6	1,26	86,8	10° 10′
		Ausgekocht:			
256	$1{,}90 \cdot 10^7$	3,4	0,76	89,8	6° 20′

Die Sättigung mit H steigert also die Polarisationscapacität auf etwa den vierfachen Wert. Gleichzeitig steigt die Phasendifferenz. Nachträgliches Auskochen vermindert auffallender Weise regelmässig Δw und ψ, ohne dass dadurch die Polarisationscapacität merklich beeinflusst würde. Der Einfluss der Schwingungszahl ist sowohl auf C wie ψ sehr gering. Ich komme weiter unten zu anderen Versuchen, aus denen dies klar hervortreten wird.

Platin zeigte dieselben Erscheinungen bei Sättigung mit H: sowohl eine Vermehrung der Capacität und der Phase, als eine Verminderung der letzteren durch Auskochen. Jedoch ist alles viel geringer ausgebildet, und die ganze durch die Sättigung mit H bewirkte Aenderung verschwindet in wenigen Stunden vollständig.[2])

Wie oben erwähnt, bewirkt das Ausglühen der Palladiumelektroden im Bunsenbrenner eine starke Erhöhung der Polarisationscapacität. Der Grund hiervon ist in einer Vermehrung der Oberfläche unter Einwirkung des Wasserstoffs der Gas-

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. 1. p. 823.
2) Vgl. auch P. Schönherr, l. c.

flamme zu suchen. Die Oberfläche des Palladiums war, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, porös geworden, bei wiederholtem Ausglühen wurden die Poren immer zahlreicher und tiefer; schliesslich ergab sich ein Maximalwert der Polarisationscapacität von ca. 500 Mikrof. pro cm², der aber schnell abnnahm. Da dieser Zustand in gewisser Hinsicht einen Uebergang bildet zu den am Schluss zu behandelnden mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden, so seien hier einige Versuche mitgeteilt.

Palladium im porösen Zustand. Elektrodenfläche 0,45 cm². Gleich nach Einsetzen gemessen:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
1024	$2,4 \cdot 10^5$	0,07	0,016	447	2° 40′
256	$4,0 \cdot 10^6$	0,28	0,063	429	2 30
64	$6,9 \cdot 10^7$	1,94	0,44	398	4 0
256	$4,3 \cdot 10^6$	0,38	0,089	399	3 10
1024	$3,35 \cdot 10^5$	0,17	0,038	313	4 30

In dieser Versuchsreihe macht sich noch eine schnelle Aenderung mit der Zeit bemerkbar. Nach Verlauf von einigen Stunden waren die Werte jedoch schon sehr constant geworden.

Nach 5 Stunden:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
1024	$5,5 \cdot 10^5$	0,15	0,033	195	2° 30′
256	$8,1 \cdot 10^6$	0,62	0,14	212	2 40
64	$1,26 \cdot 10^8$	2,79	0,68	218	3 0
256	$8,2 \cdot 10^6$	0,65	0,15	209	2 50
1024	$5,6 \cdot 10^5$	0,17	0,037	192	2 50

Offenbar zeigt sich kein Unterschied in der Grösse der Phasendifferenz und in der Abhängigkeit der Polarisationscapacität und der Phasendifferenz von der Schwingungszahl gegenüber den Versuchen mit blanken Elektroden. C/cm^2 ist etwa zehnmal so gross, weil die Oberfläche durch die Porenbildung vergrössert ist.

Die Wirkung der Sättigung der Elektroden mit H ist ebenfalls entsprechend der bei blanken Elektroden beobachteten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Elektrodenfläche 0,225 cm². ¼ Stunde nach Ausglühen:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
256	$1,25 \cdot 10^7$	1,40	0,16	274	4° 0′

Mit H gesättigt:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
1024	$1{,}60 \cdot 10^5$	0,18	0,020	1330	9° 50′
256	$2{,}25 \cdot 10^6$	0,57	0,064	1520	8 50
64	$3{,}4 \cdot 10^7$	2,85	0,32	1580	11 40
Elektrisch ausgeglüht nach ¼ Stunde:					
256	$1{,}2 \cdot 10^7$	1,34	0,15	286	4° 0′

Die Verminderung der Polarisationscapacitäten zwischen $N = 64$ und $N = 1024$, also bei der 16fachen Schwingungszahl beträgt hier bei mit H gesättigte Elektroden ca. 15 Proc., ist also gering und nicht viel grösser als bei der ungesättigten Elektrode, wo sie ca. 12 Proc. betrug.

Mithin verhalten sich die mit H gesättigten porösen Palladiumelektroden trotz des sehr hohen Wertes ihrer Polarisationscapacität nicht wesentlich anders wie blanke Platinelektroden und gehören durchaus in die erste Elektrodengruppe (p. 372).

Platinirte Platinelektroden.

Ehe ich zu den mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden übergehe, möchte ich, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, erst einige unter denselben Umständen gemachte Versuche mit *platinirten Platinelektroden* vorausschicken. Ich bemerke dazu, dass das Platiniren gemäss den neueren Vorschriften von F. Kohlrausch sehr lange fortgesetzt wurde, bis eine Schicht von merklicher Dicke sich ausgebildet hatte; ausserdem wurden die Versuche unmittelbar bez. wenige Stunden nach dem Platiniren gemacht, nicht wie in meiner früheren Arbeit einige Tage oder gar Wochen darnach. Infolge dessen erhielt ich noch viel höhere Werte für die Polarisationscapacität, wie die dort angegebenen.

Als Elektroden wurden Platindrähte von 2 cm Länge und 0,0464 cm Dicke benutzt, sie wurden zunächst in Platinchloridlösung mit Zusatz von etwas Salzsäure platinirt. Der zur Bestimmung von Δw notwendige wahre Widerstand wurde mit dem Hörtelephon bestimmt.[1])

1) Die Messung geschah in der gewöhnlichen Weise mit einem kleinen Inductorium von Hartmann und Braun als Stromquelle, nur wurde zur Verbesserung des Minimums in den secundären Kreis eine kleine Capacität von ca. $^1/_{1000}$ Mikrof. eingeschaltet. Diese lässt nur die ganz schnellen Stromschwankungen hindurch, während die das Minimum

Mit Zusatz von Salzsäure platinirte Platinelektroden. $w = 0{,}744$.
0,292 cm² Fläche.

Unmittelbar nach Einsetzen:

N	L	w'	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
64	$5{,}8 \cdot 10^4$	0,772	0,028	0,0041	468 000	50° 10′

Nach ½ Stunde:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
64	$9{,}5 \cdot 10^5$	0,210	0,031	39 100	28° 40′
256	$1{,}0 \cdot 10^5$	0,067	0,0098	24 300	22 40
		Nach Auswaschen und Auskochen:			
64	$1{,}07 \cdot 10^6$	0,245	0,036	34 500	29° 30′
256	$1{,}1 \cdot 10^5$	0,087	0,013	21 600	26 20
		Nach 4 Stunden:			
64	$1{,}7 \cdot 10^6$	0,40	0,058	21 500	30° 20′

Sättigung mit H bringt die Polarisationscapacität für kurze Zeit annähernd wieder auf dieselbe Höhe zurück:

64	$1{,}0 \cdot 10^5$	0,023	0,0034	366 000	30° 30′

F. Kohlrausch[1]) giebt an, dass durch Zusatz von *Bleiacetat* zur Platinchloridlösung die Wirkung des Platinirens sehr verbessert würde und nur ca. ⅕ der in gewöhnlicher Art platinirten Elektrodenfläche zur Erzielung eines guten Minimums notwendig sei. Die folgenden Versuchsreihen beziehen sich auf in dieser Art platinirte Elektroden.

Die unmittelbar nach Ansetzen der Zelle hohen Werte der Polarisationscapacität sanken schnell. Eine nach 1 Stunde ausgeführte Versuchsreihe ergab:

N	L	Δw	$\Delta w/\text{cm}^2$	C/cm^2	ψ
1024	ca. 5 000	0,005	0,00075	32 300	9° 0′
256	89 000	0,027	0,0040	29 200	10 40
64	$1{,}24 \cdot 10^6$	0,071	0,0106	33 500	8 10
		Nach 12 Stunden:			
256	$1{,}8 \cdot 10^5$	0,070	0,0102	14 300	13° 30′
64	$3{,}6 \cdot 10^6$	0,222	0,0321	15 500	12 10

Die Sättigung mit H bringt auch hier die Polarisationscapacität wieder annähernd auf ihren Anfangswert zurück, jedoch sinkt der Wert sehr schnell.

---

verschlechternden tiefen Töne fortfallen. Die Einstellung war in allen folgenden Versuchsreihen auf mindestens 1—2 Teilstrichen der Brückenwalze also auf etwa ½ Proc. genau.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **60.** p. 315. 1897.

anderen Versuchen erhielt ich noch etwas m… es scheint dies von den Nebenumständen beim Plati… . B. von der Stromdichte, vom Gehalt an Bleiacetat etc., …ngen. So ergaben sich bei einem Versuch:

N	L	Δw	$\Delta w/cm^2$	C/cm^2	ψ
		$^1/_2$ Stunde nach Ansetzen der Zelle:			
…4	$5,8 \cdot 10^5$	0,02	0,0029	72 800	5° 0′
		Nach 8 Stunden:			
64	$1,2 \cdot 10^3$	0,109	0,0159	23 800	8 30

Aus den Versuchsreihen ergiebt sich, dass durch den Zu…tz von Bleiacetat Δw und damit ψ vermindert wird, während …e Polarisationscapacität annähernd denselben Wert beibehält. …ie in dieser Weise platinirten Elektroden verhalten sich dem…ach wie blanke Platinelektroden mit vergrösserter Oberfläche.

Da, wie ich früher nachgewiesen habe, die Güte des Minimums im Hörtelephon wesentlich von der Grösse von Δw abhängt, so ist die von F. Kohlrausch gefundene Verbesserung des Minimums durch den Zusatz von Bleiacetat beim Platiniren durch die beobachtete Abnahme von Δw bewirkt.

Mit Palladiumschwarz überzogene Palladiumelektroden.

Das Schwärzen der Elektroden geschah zunächst in einer mit *Bleiacetat* versetzten Chlorpalladiumlösung. Bei stufenweiser Vermehrung des Niederschlages durch Stromschluss von 30″, 60″ etc. erhielt ich folgende Resultate. Elektrodenfläche = 0,18 cm².

N	L	Δw	$\Delta w/cm^2$	C/cm^2	ψ
		30″ Stromschluss:			
1024	$2,9 \cdot 10^4$	0,105	0,0094	80 70	29° 20′
256	$3,2 \cdot 10^5$	0,199	0,0179	12 600	21 10
64	$4,2 \cdot 10^6$	0,52	0,468	15 700	17 10
		Nach weiteren 60″ Stromschluss:			
256	$1,18 \cdot 10^5$	0,083	0,0075	33 400	23 40
64	$1,4 \cdot 10^6$	0,193	0,0174	46 400	19 0
		Nach weiteren 2 Minuten Stromschluss:			
256	$6,4 \cdot 10^4$	0,057	0,0051	58 700	29 …
64	$6,2 \cdot 10^5$	0,160	0,0144	93 400	32 4…
		Nach weiteren 5 Minuten Stromschluss:			
256	$4,7 \cdot 10^4$	0,040	0,0036	71 600	38
64	$3,8 \cdot 10^5$	0,121	0,0109	142 000	38

Bei anderen Versuchen erhielt ich etwas niedrigere Phasendifferenzen:

N	L	Δw	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$	C/cm^2	ψ
1024	$3,0 \cdot 10^3$	0,009	0,0008	81 200	25° 0′
256	$3,0 \cdot 10^4$	0,024	0,0022	128 000	26 20
64	$3,8 \cdot 10^5$	0,040	0,0036	175 000	14 50
und					
256	$3,3 \cdot 10^4$	0,02	0,0018	122 000	20 40
64	$3,2 \cdot 10^5$	0,06	0,0056	195 000	25 0

Hier macht sich zum ersten Male ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten von Palladium und Platin geltend: die Polarisationscapacität sowohl als auch besonders die Phasendifferenz sind wesentlich höher als bei den unter Mitwirkung von Bleiacetat platinirten Platinelektroden. Die Abhängigkeit von C von der Frequenz steigt mit ψ; für die höchste beobachtete Phasendifferenz von beinahe $\pi/4$ ergiebt sich C annähernd proportional $1/\sqrt{N}$, also wie bei unpolarisirbaren Zellen. Eigentümlich ist, dass bei unvollkommen geschwärzten Elektroden (30″ Stromschluss) die Phasendifferenz für schnelle Schwingungen höher ist wie für langsame, wie wenn der Ueberzug bei tiefen Schwingungen nicht genügend dick wäre, um seine volle Wirkung ausüben zu können.

Sehr viel charakteristischer ist die Wirkung des Palladiumschwarzes, wenn es *ohne Bleiacetat* aus einer mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von Chlorpalladium niedergeschlagen ist.

Gleich nach dem Einsetzen erhielt ich ohne Einschaltung einer Selbstinduction — abgesehen von den Zuleitungen — für alle Schwingungszahlen den Ausschlag Null, sodass ich zunächst glaubte, ich hätte aus Versehen die Zelle kurz geschlossen. Jedoch ergaben sich merkliche Widerstandsdifferenzen gegenüber den sehr scharfen Einstellungen mit dem Hörtelephon:

N	Δw	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$
1024	0,015	0,0013
256	0,019	0,0017
64	0,019	0,0017

Um die Grössenordnung der restirenden Polarisationscapacität zu bestimmen, wurden die Elektroden auf ca. 3 mm

Länge verkürzt, sodass sie nur 0,027 cm² Fläche besassen. Das Minimum im Hörtelephon war auch hier noch völlig genügend scharf. Ich erhielt folgende Resultate:

N	L	Δw	Δw/cm²	C/cm²	ψ
64	23 000	0,06	0,00081	3,0 . 10⁶	81° 20′
256	25 000	0,06	0,00081	6,4 . 10⁵	56 10
64	32 000	0,08	0,00108	2,3 . 10⁶	80 50′

Die Polarisationscapacität ist noch im schnellen Sinken begriffen. Nimmt man das Mittel aus dem Anfangs- und Schlusswert von C für $N = 64$, so ergiebt sich $C = 2,65.10^6$, also ziemlich genau das 4 fache der für $N = 256$ gefundenen Capacität $6,4.10^5$. Um die Erscheinung genauer hervortreten zu lassen und auch um ihren Verlauf mit der Zeit zu verfolgen, sei eine grössere, sich über mehrere Tage erstreckende Versuchsreihe hier mitgeteilt. Die Elektroden waren in verdünnter Lösung von Chlorpalladium bei verhältnismässig starkem Salzsäurezusatz mit Palladiumschwarz überzogen, sodass sie gut mit H gesättigt waren. Elektrodenfläche 0,18 cm².

N	L	Δw	Δw/cm²	C/cm²	ψ
		1 Stunde nach Ansetzen der Zelle:			
1024	4,0 . 10³	0,038	0,0034	37 500	56° 0′
256	9,0 . 10³	0,063	0,0057	108 000	77 0
64	1,6 . 10⁴	0,063	0,0057	437 000	84 0
		Nach weiteren 6 Stunden:			
1024	1,5 . 10⁴	0,084	0,0076	13 500	41 0
256	3,8 . 10⁴	0,159	0,0143	40 500	69 0
64	6,1 . 10⁴	0,18	0,0162	151 000	82 20
		Nach weiteren 24 Stunden:			
1024	3,3 . 10⁴	0,135	0,0122	6 860	32 30
256	1,39 . 10⁵	0,361	0,0325	16 300	58 10
64	2,65 . 10⁵	0,515	0,0464	52 500	78 20
		Nach weiteren 2 Tagen:			
1024	3,9 . 10⁴	0,07	0,0063	6 630	15 40
256	3,25 . 10⁵	0,27	0,0243	11 700	27 20
64	2,38 . 10⁶	1,08	0,097	24 100	48 30
		Nach Auskochen und Austrocknen an der Luftpumpe:			
1024	3,8 . 10⁴	0,065	0,0059	6 830	14 50
256	3,55 . 10⁵	0,18	0,0162	11 400	17 10
64	4,66 . 10⁶	0,43	0,039	14 300	18 0

Bei den Versuchen, die bald nach Ansetzen der Zelle gemacht waren, tritt es deutlich hervor, dass wir uns für die tieferen Schwingungszahlen einer zweiten Grenze nähern. Bei blanken Elektroden war Δw umgekehrt proportional der Schwingungszahl, C und ψ waren klein und nur wenig von N abhängig. Hier ergeben sich L und Δw als annähernd constant, d. h. C ist umgekehrt proportional der Schwingungszahl, und ψ nähert sich dem constanten Wert $\pi/2$. Die Wirkung der Polarisation besteht demnach hier in einer für alle langsamen Schwingungen, mithin also auch für einen *constanten Strom* gleichen Vermehrung des Widerstandes und in einer kleinen, mit der Schwingungszahl steigenden elektromotorischen Kraft, die durch eine für alle tieferen Schwingungszahlen gleiche Selbstinduction aufgehoben werden kann.

Die Versuchsergebnisse kann man sich etwa in folgender Art erklären: Die Fortführung der gasförmigen Zersetzungsproducte erfolgt bei diesen Elektroden so schnell, dass nur eine der augenblicklichen Stromintensität annähernd proportionale Menge übrig bleibt: d. h. die elektromotorische Kraft der Polarisation ist sehr klein und der augenblicklichen Stromintensität proportional. Da die Fortführung der Gase proportional der Zeit erfolgt, so kann die übrigbleibende Belegung nicht genau gleichzeitig mit der Stromintensität ihr Maximum erreichen bez. durch Null hindurchgehen: d. h. zwischen der elektromotorischen Kraft der Polarisation und der Stromintensität muss eine Phasendifferenz φ $(= 90 - \psi)$ bestehen, die für tiefere Schwingungen sehr klein ist und mit der Schwingungungszahl wächst. Fliesst durch die Zelle der Strom $J_0 \sin n\,t$, so ist die elektromotorische Kraft der Polarisation

$$-P = \mathfrak{P} \,.\, J_0 \sin(n\,t - \varphi) = \mathfrak{P} \,.\, J_0 \cos\varphi \sin n\,t - \mathfrak{P}\, J_0 \sin\varphi \cos n\,t.$$

Mithin $\Delta w = \mathfrak{P}\cos\varphi$ und $\mathfrak{P}\sin\varphi = n\,L$ oder wenn für kleine Schwingungszahlen $\varphi = n\,\alpha$ ist, $\mathfrak{P}\sin n\,\alpha = n\,\mathfrak{P}\sin\alpha$ und hiernach: $\mathfrak{P}\sin\alpha = L$, unabhängig von der Frequenz, was den obigen Versuchen entspricht.

Wie oben erwähnt, ergiebt die auf Absorption und Diffusion begründete Warburg'sche Theorie eine Abhängigkeit der Polarisationscapacität von der Wurzel aus der Schwingungszahl und als Grenzwert für die Phase $\pi/4$. Es

kann also die Fortführung der Gase bei unseren Elektroden nicht in der Weise erfolgen, wie die Warburg'sche Theorie es voraussetzt.

Aus der angeführten Versuchsreihe ergiebt sich, dass mit der Zeit die Phasendifferenz immer geringer wird, bis sich schliesslich — nach Auskochen und Trocknen an der Luftpumpe — das Verhalten der Elektroden dem bei blanken Elektroden wieder nähert, abgesehen davon, dass durch die Vergrösserung der Oberfläche die Polarisationscapacität einen mehrere hundertmal grösseren Wert behält. Dieser Rückgang erfolgt um so langsamer, je besser die Elektroden mit Wasserstoff gesättigt waren. Die Ursache davon kann nur die sein, dass die anfangs mit H gesättigten Elektroden den Wasserstoff entweder zum Teil nach aussen oder durch Diffusion in das Innere der Elektroden allmählich abgeben. Folgender Versuch mag noch als Beweis dafür dienen.

Die in dem eingangs erwähnten Glasgefäss eingeschmolzenen Palladiumdrähte wurden — ohne Bleiacetat — geschwärzt und, nachdem das Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, untersucht. Es ergab sich $^1/_2$ Stunde nach Füllung:

N	L	Δw	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$	C/cm^2	ψ
256	$1{,}2 \cdot 10^4$	0,031	0,0070	75 700	58° 10′
64	$1{,}3 \cdot 10^4$	0,038	0,0085	289 000	82 10

also ganz den oben beschriebenen Versuchen entsprechend. Darauf wurde das Glasgefäss geleert und 1 Stunde mit der Luftpumpe verbunden. Ich erhielt:

N	L	Δw	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$	C/cm^2	ψ
256	$1{,}75 \cdot 10^5$	0,072	0,016	9 520	14° 20′
64	$2{,}5 \cdot 10^6$	0,214	0,048	10 800	12 10
		Mit H gesättigt:			
256	$6{,}5 \cdot 10^4$	0,197	0,044	12 400	62 0
64	$1{,}25 \cdot 10^5$	0,299	0,067	36 300	80 30

Demnach hängt es ganz von der Menge des occludirten Wasserstoffs ab, ob die Elektroden sich dem Grenzwert 1 oder dem Grenzwert 2 nähern.

Warburg erklärt das Verhalten der platinirten Platinelektrode daraus, dass er annimmt, dass durch Localströme

der gebildete Wasserstoff von der äussersten Oberfläche mehr nach innen geführt wird. Man sollte annehmen, dass diese Wirkung um so stärker sein müsste, je weniger Wasserstoff occludirt ist, und es erscheint unwahrscheinlich, dass die Fortführung des Wasserstoffs, wie die Versuche es ergeben, um so schneller erfolgt, je besser die Elektrode mit H gesättigt ist.

Eher könnte man sich den Vorgang so vorstellen, dass die an der Kathode abgeschiedene geringe Menge Wasserstoff bei *gesättigten* Elektroden überhaupt keine merkliche elektromotorische Kraft hervorruft, dass hingegen der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff nicht sogleich völlig zur Oxydation des Wasserstoffs verbraucht wird, da bei den schnellen Schwingungen der in seiner *unmittelbaren* Umgebung befindliche Wasserstoff dazu nicht ausreicht.

Dafür wird er bei gesättigten Elektroden durch Diffusion und vor allem durch Localströme von der äussersten Oberfläche in das Innere fortgeführt, sodass er nur in dem durch die obigen Versuche charakterisirten geringen Grade elektromotorisch wirksam sein kann. Anders bei Elektroden, die möglichst von Wasserstoff befreit sind. Wegen der geringen Potentialdifferenz zwischen Sauerstoff und Platin sind die Localströme sehr schwach und die mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden verhalten sich ähnlich wie blanke Palladiumelektroden mit vergrösserter Oberfläche.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch., 19. März 1902.

(Eingegangen 21. März 1902.)

10. *Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch Platin;*
von A. Winkelmann.

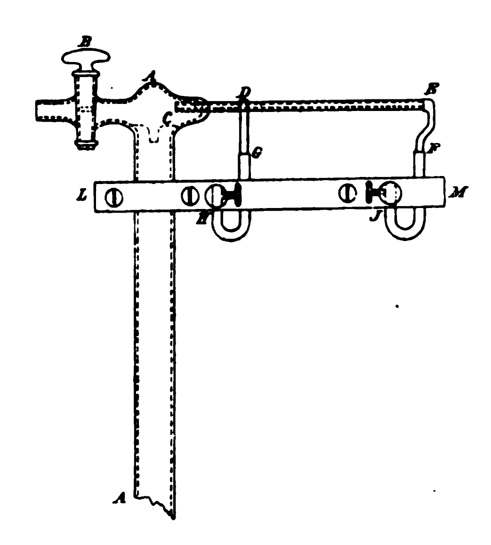
Im Anschluss an frühere Versuche[1]) über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium habe ich das Platin in derselben Richtung untersucht, um die Abhängigkeit der Diffusion von dem Druck des Gases festzustellen. Es hatte sich beim Palladium herausgestellt, dass die durch das glühende Metall diffundirende Menge Wasserstoff nicht proportional dem jeweiligen Druck des Wasserstoffs ist, sondern dass mit abnehmendem Druck die Gasmenge grösser wird, als sie nach der Annahme der Proportionalität des Druckes sein sollte. Man konnte aber die diffundirende Menge in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck darstellen, wenn man annahm, dass eine Dissociation des Wasserstoffes eintritt und dass die diffundirende Menge proportional dem Druck der dissociirten Molecüle ist. Bei den Versuchen mit Palladium wurde versucht, die Erwärmung des Metalles auf elektrischem Wege vorzunehmen; da diese Versuche daran scheiterten, dass Undichtigkeiten eintraten, musste man sich darauf beschränken, die Erwärmung mit der Bunsenflamme auszuführen. Es war aber zu hoffen, dass bei Anwendung von Platin diese Schwierigkeit sich überwinden liesse und dass dann die Möglichkeit gegeben wäre, bei verschiedenen Temperaturen die Versuche auszuführen.

§ 1. Der Apparat.

Nach mehrfachen fehlgeschlagenen Versuchen wurde schliesslich folgender Apparat benutzt, der von Hrn. E. Gundelach

1) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 6. p. 104. 1901.

in Gehlberg (Thüringen) hergestellt war. In das Glasrohr *A A* von 80 cm Länge und 0,95 cm innerem Durchmesser ist links ein Abschlusshahn *B* angesetzt und rechts das Platinrohr *C E*, bei *C* offen, bei *E* geschlossen, eingeschmolzen. Die Länge dieses Rohres ist 19 cm, der Durchmesser 1 mm und die Wandstärke 0,1 mm. Bei *D* und *E*, die einen Abstand von 14,5 cm haben, sind massive Platindrähte *D G* und *E F* angesetzt von 1,4 mm Durchmesser. Die Teile *G H* und *F J* sind Kupferdrähte von 2,3 mm Durchmesser, die in den Klemmschrauben bei *H* und *J* endigen. *L M* ist ein doppeltes Holzstück (nur das vordere Stück ist in der Zeichnung sichtbar), welches an dem Glasrohr festgeklemmt ist, die Klemmschrauben *H* und *J* und damit auch das Platinrohr *C E* trägt. Der das Platinrohr *D E* zum Glühen bringende Strom wird in *H* und *J* zu- bez. abgeführt.



§ 2. Vorversuche.

Die Anordnung der Versuche war der früher benutzten ähnlich. Das Rohr wurde vertical in ein grosses Gefäss mit Quecksilber etwa 2 cm tief eingetaucht und oben mit einer Quecksilberpumpe durch eine Kundt'sche Feder verbunden. Der Wasserstoffentwickelungsapparat, der chemisch reines Zink und sehr stark verdünnte chemisch reine Schwefelsäure nebst einem Tropfen Platinchlorid enthielt, war mit den Reinigungs- und Trockenapparaten, sowie mit der Pumpe nur durch Glas (ohne Anwendung von Gasschlauch)[1]) verbunden.

1) Vgl. V. Schumann, Ann. d. Phys. 4. p. 644. 1901.

Bei der Beobachtung wurde mit Hülfe eines Fernrohres und eines Secundenzählers die Zeit bestimmt, die verstrich, damit das Quecksilber je 1 cm in dem Rohre steigt. Der zur Erwärmung des Platinrohres benutzte Strom wurde durch ein Ampèrmeter gemessen, das noch 0,1 bez. 0,02 Amp. abzulesen gestattete.

Bei den Versuchen stellte sich zunächst heraus, dass die Diffusionszeiten für die gleiche diffundirende Menge unter scheinbar gleichen Bedingungen grosse Unterschiede zeigten und dass auch das Verhältniss dieser Zeiten für verschiedene Drucke beträchtlich schwankte. So ergaben sich z. B. folgende Werthe für die Zeit in Secunden, die verstrich, damit das Quecksilber in dem Rohre von 6—8 cm bez. von 38—40 cm stieg.

Apparat 2.

cm	Ampère	Zeit in sec	Verhältnis der Zeiten
6—8	19,50	625	1,57.
38—40	19,50	398	

Dagegen wurde für denselben Apparat drei Tage später, nachdem der Apparat vielfach zur Diffusion benutzt war, gefunden:

cm	Ampère	Zeit in sec	Verhältnis der Zeiten
6—8	19,65	396	1,15.
38—40	19,65	344	

Besonders auffallend ist hier bei der Vergleichung der beiden Zahlenreihen das starke Zurückgehen der Werte für das Intervall von 6—8 cm von 625 sec auf 396 sec. Es wurde deshalb zuerst versucht, die Ursache für diese Veränderung ausfindig zu machen.

Dass Temperaturdifferenzen in den beiden Versuchen die Ursache seien, war schon deshalb unwahrscheinlich, weil das Verhältnis der Zeiten in dem ersten Versuche mit 1,57 bedeutend grösser war, als in dem zweiten oben angeführten Versuche mit 1,15. Versuche bei grösseren Stromstärken bis zu 20,8 Amp. zeigten ähnliche Unsicherheiten, wie die schon angeführten bei 19,6 Amp. Die Vergleichung der zahlreichen Versuche liess aber erkennen, dass das gleiche Platinrohr bei längerem Gebrauche nach und nach die Diffusionsgeschwindig-

keit des Wasserstoffs wachsen liess. Dies führte zu der Vermutung, dass der Endzustand sich schneller erreichen liess, wenn man die Erwärmung des Platinrohres vor dem Diffusionsversuche steigerte. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

Apparat 2.

cm	Ampère	Zeit in sec
6—8	22,0	248

Dann wurde der Strom auf 25 Amp. gesteigert, sodass das Platinrohr weissglühend war, und nun die Pumpe in Thätigkeit gehalten, bis der Druck etwa 10^{-3} mm war. Hierauf wurde der Strom unterbrochen und der Apparat mit Wasserstoff gefüllt. Das Resultat des Versuches war dann folgendes:

cm	Ampère	Zeit in sec
6—8	22,0	97

Die Diffusionszeit ist hier durch die vorausgegangene Erwärmung von 248 sec auf 97 sec, also auf weniger als die Hälfte, zurückgegangen. Wie die späteren Versuche zeigten, ist hiermit noch nicht die untere Grenze erreicht; aber die Unterschiede werden doch kleiner.

Die Ursache für die beobachtete Thatsache liegt im Folgenden: Das Platin enthält occludirte Gase, besonders Luft, die bei der Erwärmung nach und nach entweicht. Dies Verhalten ist bei der Herstellung von Röntgenröhren vielfach beobachtet und erschwert dort die Herstellung eines genügenden Vacuums. Ist nun der Apparat incl. Platinrohr mit reinem Wasserstoff gefüllt, so wird durch die Erwärmung des Platins Luft im Innern des Röhrchens frei und verunreinigt den dort vorhandenen Wasserstoff. Bei dem geringen Volumen des Röhrchens (der Inhalt beträgt etwa 0,1 ccm) genügen schon kleine Gasmengen, um eine beträchtliche Verunreinigung des Wasserstoffs herbeizuführen. Wenn der Versuch für das Intervall von 6—8 cm ausgeführt war, wurde in den bisher mitgeteilten Versuchen das Gas bis zum Teilstrich 35 cm ausgepumpt und dann die Beobachtung für das Intervall von 36 bis 38 cm gemacht. Bei diesem Auspumpen wurde ein grosser Teil der Luft aus dem Platinröhrchen, das jetzt schon weniger

Luft als früher bei der Erwärmung abgab, fortgesaugt und dies mag der Grund sein, weshalb die Beobachtungen in dem zuletzt genannten Intervall kleinere Unterschiede zeigen.

Indessen ist das Freiwerden von Gasen aus dem Platin doch nicht der einzige Grund für die Beobachtung, dass eine vorausgehende höhere Erwärmung die Diffusionsgeschwindigkeit steigert. Es lässt nämlich die vorher glatte Oberfläche des Platinrohres nach vielfachen Erwärmungen ein krystallinisches Gefüge deutlich erkennen. Ferner wächst mit den vorausgegangenen Erwärmungen der Widerstand des Platinrohres, wie an einem neuen Rohre nachgewiesen werden konnte. Die Messung geschah so, dass bei einer bestimmten Stromstärke die Potentialdifferenz an den Klemmen *H* und *J* ermittelt wurde. Es ergab sich:

Ampère	Volt	Ohm
Vor jeder Erwärmung:		
18,0	5,33	0,296
Nach vielfachen Erwärmungen bis zur Weissglut:		
18,0	5,70	0,317

Der Widerstand des Platinrohres ist also infolge vielfacher Erwärmungen um rund 7 Proc. gewachsen. Infolge dessen wird die Temperatur des Röhrchens bei derselben Stromstärke höher als vorher, und da mit wachsender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit zunimmt, so muss mit wachsendem Widerstande des Platinrohres bei der gleichen Stromstärke auch die Diffusionsgeschwindigkeit wachsen. Indessen scheint es wenig wahrscheinlich, dass die durch den erhöhten Widerstand bedingte Temperatursteigerung die Hauptursache der starken Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit ist; vielmehr wird gerade die Constitutionsänderung des Platins, die oben als Krystallinischwerden bezeichnet wurde, das Anwachsen der Diffusionsgeschwindigkeit vorzüglich bedingen. Wie die Versuche gelehrt haben, behält ein Platinrohr die einmal gewonnene Eigenschaft der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit bei, auch wenn vorübergehend Luft zugelassen wird.

§ 3. **Beobachtungsmethode.**

Die Versuche wurden nach den dargelegten Erfahrungen in folgender Art ausgeführt. Nachdem das Rohr möglichst leer gepumpt war, wurde der das Platinröhrchen erwärmende Strom so weit nach und nach gesteigert, bis das Platin weissglühend war. Es wurde dies durch die Beobachtung des Spectrums constatirt, das deutlich violettes Licht erkennen liess. Während das Platinrohr weissglühend war, wurde die Pumpe in Thätigkeit gehalten und das Rohr weiter evacuirt. Nach einiger Zeit (10—30 Min.) wurde der Erwärmungsstrom abgestellt und dann das Rohr mit Wasserstoff langsam gefüllt. Dann wurde der Hahn *B* geschlossen und der erste Versuch gemacht, indem das Platinrohr bis zur Rotglut mittels des Stromes erwärmt und die Zeit bestimmt wurde, die verstrich, bis das Quecksilber im Rohr von 7—8 und von 8—9 cm stieg. Gleichzeitig wurde das Ampèremeter in drei gleichen Zeitintervallen abgelesen. Darauf wurde das Rohr von neuem ausgepumpt, bis zur Weissglut erwärmt und wieder Gas zugelassen bis zur Marke 37, um die Zeit zu bestimmen für den Anstieg des Quecksilbers von 38—39 und von 39—40 cm. Der Vorgang wiederholte sich jetzt wieder in der gleichen Weise für die Zeitbestimmung des letzten Anstieges von 64 bis 66 cm.

Die Ausführung der Versuche unterscheidet sich also darin von dem früheren Vorgange beim Palladium, dass nach jeder kurzen Beobachtung eine höhere Zwischenerwärmung bis zur Weissglut und eine neue Gasfüllung stattfand. Diese Verschiedenheit ist durch folgende Umstände bedingt. Einerseits ist die Diffusion durch Platin unter gleichen Umständen viel geringer als durch Palladium; es würden deshalb die Versuche mit Platin, wollte man fast die ganze abgeschlossene Gasmenge durch Diffusion austreten lassen, eine sehr lange Zeit in Anspruch nehmen. Andererseits wird das Gas in dem Platinröhrchen, je länger die Diffusion dauert, um so stärker verunreinigt, sowohl wenn aus dem Platin noch Gasreste austreten, als auch wenn der eingeführte Wasserstoff nicht vollkommen rein ist. Da das Volumen des Platinröhrchens nur sehr gering ist, etwa 0,1 ccm beträgt, so wird, wenn 50 ccm

durch Diffusion hindurchtreten, sich der Gasinhalt des Röhrchens 500 mal erneuern. Der procentische Anteil der Verunreinigung wird deshalb am Schlusse des Versuches 500 mal so gross sein wie am Anfang. Diesem Uebelstande entgeht man, wenn man nach jedem Diffusionsversuche, bei dem etwa 2 ccm hindurchgehen, das Röhrchen vollständig auspumpt und neu füllt.

§ 4. Beobachtungen und Reductionen.

Im Folgenden ist zunächst eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die an dem gleichen Tage angestellt wurden.

Die Stromstärke während der Beobachtung war 14 Amp.; vor jedem Versuch wurde die Stromstärke bis 19 Amp. gesteigert, sodass Weissglut des Platinrohres eintrat.

Das Glasrohr war in Centimeter geteilt; um die Höhe h — d. h. die Niveaudifferenz des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb des Rohres — zu bestimmen, wurde mit einem Kathetometer die Einstellung auf einen Teilstrich des Rohres, sowie auf die beiden Quecksilberkuppen gemacht. Da das äussere Niveau sinkt, wenn das Quecksilber in dem Rohre steigt, wurde die Niveaudifferenz für verschiedene Höhen bestimmt; es zeigte sich hierbei, dass das äussere Niveau um 0,005 cm fällt, wenn das Quecksilber in dem Rohre um 1 cm steigt.

Tabelle 1.

Apparat 6. Barometer 74,95 cm.

Nr.	Steighöhe h in cm von	bis	Zeit in sec	Stromstärke in Amp.	Temperatur des Glasrohres
1	36,196	38,206	269	14,00	17,8
2	62,835	64,345	168	14,06	18,2
3	5,030	7,040	330	14,07	18,4
4	36,196	38,306	265	14,02	18,8
5	62,335	64,345	169	13,99	19,0
6	36,196	38,206	265	13,99	19,2
7	5,030	7,040	336	14,00	19,1
8	62,395	64,345	163	14,02	19,1
9	5,030	7,040	330	14,00	19,1
10	36,196	38,206	268	13,97	19,1

In der vorstehenden Tabelle ist die Reihenfolge der Versuche so, wie sie ausgeführt wurden.

Da die Temperatur des Rohres für die einzelnen Versuche nicht die gleiche ist, müssen die Versuche auf die gleiche Temperatur reducirt werden. Dies geschieht in folgender Weise.

Während das Quecksilber von h_1 auf h_2 steigt, sei die Temperatur des Rohres gleich t^0.

Ist die ganze Höhe des Rohres vom äusseren Quecksilberniveau an gerechnet gleich H, so ist, wenn q den Querschnitt des Rohres, B den Barometerstand darstellt und das Quecksilber im Innern bis h_1 reicht, das Volumen V des abgeschlossenen Gases

$$V = (H - h_1)\,q$$

und der Druck

$$P = B - h_1 .$$

Die Masse m_1 des abgeschlossenen Gases ist daher

$$m_1 = \frac{(H - h_1)(B - h_1)\,q \cdot c}{1 + \alpha t},$$

wo c eine Constante bezeichnet.

Ist das Quecksilber bis zur Höhe h_2 gestiegen, so ist die Masse des jetzt abgeschlossenen Gases

$$m_2 = \frac{(H - h_2)(B - h_2)\,q \cdot c}{1 + \alpha t}.$$

Daher ist die diffundirte Menge

$$m_1 - m_2 = \frac{q \cdot c}{1 + \alpha t} f(H, B, h_1, h_2),$$

wo f eine Function von H, B, h_1 und h_2 darstellt.

Angenommen, es sei eine entsprechende Beobachtung bei der Temperatur t' ausgeführt, so ist die diffundirte Gasmenge

$$m_1' - m_2' = \frac{q \cdot c}{1 + \alpha t'} f(H, B, h_1, h_2).$$

Es ist also

$$\frac{m_1 - m_2}{m_1' - m_2'} = \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

Setzt man

$$t' = t + \delta,$$

so wird

$$m_1 - m_2 = (m_1' - m_2')\left(1 + \frac{\alpha \delta}{1 + \alpha t}\right).$$

Da die diffundirenden Mengen der Zeit proportional sind, so wird, wenn man die Diffusionszeit für $m_1 - m_2$ mit T, und für $m_1' - m_2'$ mit T' bezeichnet

$$T = T'\left(1 + \frac{\alpha\,\delta}{1 + \alpha\,t}\right).$$

Nach dieser Formel sind die in der Tab. 1 angegebenen Zeiten auf 19° reducirt. Man erhält dann folgende Werte.

Tabelle 1a.

Nr.	Zeit in sec	Temp. des Rohres	Zeit in sec, reducirt auf 19°	Amp.	Zeit in sec, reducirt auf 19° und 14 Amp.
1	269	17,8	267,9	14,00	267,9
2	168	18,2	167,6	14,05	170,9
3	330	18,4	329,3	14,07	338,4
4	265	18,8	264,8	14,02	266,8
5	169	19,0	169,0	13,99	168,4
6	265	19,2	265,2	13,99	264,2
7	336	19,1	336,1	14,00	336,1
8	163	19,1	163,1	14,02	164,4
9	330	19,1	330,1	14,00	330,1
10	268	19,1	268,1	13,97	265,2

Wie man sieht, sind die für 19° corrigirten Werte nur wenig verschieden von den direct beobachteten.

Ferner ist die Stromstärke für die verschiedenen Beobachtungen nicht ganz gleich; deshalb ist auch hier eine Reduction notwendig. Da spätere Beobachtungen bei 15 Amp. ausgeführt wurden, lässt sich mit Hülfe dieser Beobachtungen eine Reduction berechnen, die allerdings eine Unsicherheit dadurch erhält, dass einerseits mit wachsender Zeit die Diffusion unter gleichen äusseren Bedingungen grösser wird und da andererseits das Gesetz der Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten von der Stromstärke bez. Temperatur nicht bekannt ist. Die Reduction ist unter der Voraussetzung ausgeführt, dass die Diffusionszeit in dem Intervall von 14—15 Amp. proportional der Stromstärke abnimmt; diese Annahme ergiebt pro 0,01 Amp. eine Aenderung der Diffusionszeit in dem unteren Intervall von 1,3 Sec., in dem mittleren Intervall von 1,0 Sec., und in dem oberen Intervall von 0,65 Sec. Mit diesen Werten erhält man die in der letzten Verticalreihe von Tabelle 1a angegebenen Zahlen. Man sieht, dass die Variation in der Stromstärke

von grösserem Einfluss ist, als die Variation in der Temperatur des Glasrohres.

Nimmt man das Mittel aus den zusammengehörigen Werten der letzten Verticalreihe von Tab. 1a, so erhält man:

Tabelle 1b.

H in cm	*B* in cm	Steighöhe in cm von	bis	Zeit in sec	Amp.	Temp.
78,835	74,95	5,030	7,040	334,9	14,00	19,0
79,001	74,95	36,196	38,206	266,3	14,00	19,0
79,135	74,95	62,335	64,345	167,9	14,00	19,0

Die Höhe *H* des Rohres vom äusseren Quecksilberniveau an ist nicht constant, sondern wächst mit wachsendem h, weil das äussere Niveau sinkt; die entsprechenden Werte sind in der obigen Zusammenstellung angegeben.

In der früheren Arbeit wurde zuerst der Versuch gemacht, die Diffusionszeiten unter der Annahme darzustellen, dass die diffundirende Menge proportional dem jeweiligen Druck des diffundirenden Gases sei. Diese Annahme führte zu der Formel:

$$(1) \qquad (H - B) \log \operatorname{nat} \frac{B - h_0}{B - h_1} + 2(h_1 - h_0) = A(T_1 - T_0),$$

wo H die gleiche Bedeutung hat, wie oben angegeben, B den Barometerstand, h_1 und h_0 die Quecksilberhöhen im Rohre und $(T_1 - T_0)$ die Zeit bedeutet, die verstreicht, damit das Quecksilber von h_0 auf h_1 steigt. A stellt eine Constante dar. Die obige Formel verlangt, dass die Zeiten $(T_1 - T_0)$ mit wachsendem h für den gleichen Wert von $(h_1 - h_0)$ zunehmen, wenn $H - B$ positiv ist. Da die Versuche das Gegenteil, nämlich eine Abnahme der betreffenden Zeiten liefern, so ist ohne weiteres zu schliessen, dass die Formel die obigen Versuche nicht darzustellen im stande ist. Trotzdem wurden die Werte von A entsprechend den Angaben in Tab. 1b berechnet, es ergab sich:

Zeit in sec	*A*
334,9	0,0128
266,3	0,0159
167,9	0,0283

Die Grössen A zeigen so grosse Unterschiede, dass die Annahme, die der obigen Formel zu Grunde liegt und nach der

die diffundirende Gasmenge dem jeweiligen Druck des Gases proportional ist, auch nicht annähernd richtig ist.

Es wurde deshalb die zweite Formel verwendet, die in der vorigen Arbeit angegeben ist und die der Annahme entspricht, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt und dass nur die dissociirten Molecüle des Wasserstoffs, d. h. die Atome befähigt seien, die Platinwand zu passiren. Setzt man dann voraus, dass die diffundirte Gasmenge proportional dem Druck der dissociirten Molecüle ist, so kommt man zu einer Formel, welche den Beobachtungen genügt.

Bezeichnet man mit p_1 den Druck der dissociirten Molecüle, mit p den Druck der nichtdissociirten Molecüle, so liefert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{p_1^2}{p^2} = K$$

und dann erhält man die Formel:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} &(H - B)\sqrt{\frac{K}{4}} \log \text{nat} \frac{y_0}{y_1} + (H - B + K)(y_0 - y_1) \\ &+ 3\sqrt{\frac{K}{4}}(y_0^2 - y_1^2) + \tfrac{2}{3}(y_0^3 - y_1^3) = A'(T_1 - T_0), \end{aligned} \right.$$

wo

$$y_0 = \sqrt{B - h_0 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$$y_1 = \sqrt{B - h_1 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

A' eine Constante,

$(T_1 - T_0)$ die Zeit bedeutet, die verstreicht, damit das Quecksilber in der Röhre von h_0 bis h_1 steigt.

Ermittelt man A' und K aus den Beobachtungen, die in Tab. 1b angegeben sind, so erhält man

$$K = 0{,}64, \quad A' = 0{,}0530$$

und hiermit folgende Resultate:

Tabelle 1c.

Steighöhe h in cm		Zeit in sec		Differenz
von	bis	beob.	ber.	beob.—ber.
5,030	7,040	334,9	339,8	− 4,9
36,196	38,206	266,3	261,5	+ 4,8
62,335	64,345	167,9	171,6	− 3,7

Auf die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung werde ich später zurückkommen.

§ 5. **Weitere Beobachtungen und Rechnungsresultate.**

Mit dem gleichen Apparat, der die Resultate des vorigen Paragraphen geliefert hatte, wurden bei höherer Temperatur (nämlich bei 15 Amp.) folgende Beobachtungen gemacht. Die jedem Versuche vorausgehende Erwärmung wurde bis 19,2 Amp. gesteigert.

Tabelle 2.

Apparat 6. Barometer 78,62 cm.

Nr.	Steighöhe h in cm von	bis	Zeit in sec	Stromstärke in Amp.	Temp. des Rohres	Zeit in sec red. auf 19°	Zeit in sec red. auf 19° u. 15 Amp.
1	(I) 5,030	7,040	199,0	15,00	18,4	198,6	198,6
2	(II) 36,196	38,206	153,5	14,97	18,8	153,4	150,4
3	(III) 62,335	64,345	102,5	14,97	18,8	102,4	100,5
4	I[1]		192,5	15,02	19,1	192,6	195,2
5	II		145,5	15,00	19,1	145,6	145,6
6	III		99,0	14,98	19,3	99,1	97,8
7	I		183,5	15,05	19,1	183,6	190,1
8	II		141,0	15,00	19,4	141,2	141,2
9	III		94,5	15,03	19,8	94,8	96,7
10	I		175,0	15,05	19,8	175,5	182,0
11	II		140,5	14,98	19,8	140,9	138,9
12	III		91,5	15,05	19,5	91,7	94,9
13	I		175,5	15,03	19,6	175,8	179,7

Auch hier ist die Reduction auf gleiche Temperatur (19°) und auf gleiche Stromstärke (15 Amp.) vorzunehmen. Diese Reduction ist ebenso wie früher durchgeführt; die reducirten definitiven Zahlen sind in der letzten Columne der Tabelle enthalten.

Eine Durchsicht dieser Tabelle zeigt, dass die Diffusionszeit noch weiter abnimmt; für das erste Intervall fällt die Zeit von 198,6 auf 179,7 Sec., für das zweite Intervall von 150,4 auf 138,9 Sec., für das dritte von 100,5 auf 94,9 Sec. Es wäre deshalb wünschenswert gewesen, die Versuche unter den gleichen Bedingungen noch weiter fortzusetzen[2]); es liess

---

1) Die Zeichen I, II, III bedeuten das I^te, II^te, III^te Intervall der Steighöhen h, die vorher angegeben sind.

2) Nach den Erfahrungen, die bei der Untersuchung der Diffusion durch Platin gemacht wurden, war es mein Wunsch, auch das Palladium

sich dies leider nicht durchführen, da die Apparate schliesslich, ohne dass die Stromstärke weiter gesteigert wurde, sämtlich undicht wurden und damit die Fortsetzung unmöglich machten. Indessen ist die Unsicherheit für die maassgebenden Grössen doch nicht so gross, wie dies nach der letzten Tabelle scheint. Maassgebend ist nämlich das Verhältnis der Diffusionszeiten für die einzelnen Intervalle. Man kann die Beobachtungen der letzten Tabelle in vier Gruppen teilen, wobei jede Gruppe mit einer Beobachtung im ersten Intervall anfängt und auch mit einer solchen Beobachtung schliesst. Bestimmt man dann das Verhältnis der Diffusionszeiten T_1, T_2, T_3, die den drei Intervallen entsprechen, so erhält man folgende Werte für die vier Gruppen:

$\frac{T_1}{T_2}$	$\frac{T_1}{T_3}$
1,309	1,959
1,326	1,974
1,318	1,916
1,302	1,905

---

in ähnlicher Weise zu untersuchen, um die frühere Arbeit zu vervollständigen. Es wurde deshalb ein Apparat der gleichen Construction, wie in § 1 angegeben ist, mit einem Palladiumrohr hergestellt und die Untersuchung ebenso wie beim Platin begonnen. Es zeigte sich aber bald, dass man das gewünschte Ziel nicht erreichen konnte. Denn als nach mehrfachen Erwärmungen das Rohr mit Wasserstoff gefüllt war und bei etwa 18° sich selbst überlassen blieb, trat, ohne dass eine Erwärmung erfolgt war, nach mehreren Stunden, während deren das Quecksilber in dem Rohre infolge der Absorption des Wasserstoffs stieg, eine Undichtigkeit des Rohres ein. Die letztere ist offenbar durch die bei der Absorption eintretende Volumenvergrösserung des Palladiums bedingt. Dieselbe ist nach M. Thoma (Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 71. 1893) sehr beträchtlich; die lineare Ausdehnung beträgt 3,76 Proc. Es lässt sich deshalb in der angegebenen Weise die Untersuchung mit Palladium nicht durchführen. — Hinsichtlich meiner früheren über die Diffusion durch Palladium mitgeteilten Versuche möchte ich aber bemerken, dass sich dieselben wohl kaum auf ganz reinen Wasserstoff beziehen. Denn bei der dortigen Anordnung diffundirte bei einigen Versuchen längere Zeit vor dem Versuch Wasserstoff durch das Palladium hindurch und bei allen Versuchen gingen auch während des Versuches grössere Mengen Wasserstoff durch das Palladiumrohr. Die geringste Verunreinigung des Wasserstoffs wird sich deshalb mit wachsender Zeit in dem Palladiumröhrchen zu einer grösseren Menge anhäufen müssen.

Hier steigt die Maximaldifferenz der vergleichbaren Werte bis 3,6 Proc., während die zusammengehörigen Diffusionswerte bis zu 10 Proc. divergiren. Es beruht dies darauf, dass eben in allen drei Intervallen die Diffusionszeiten nach und nach abnehmen.

Nimmt man das Mittel der sämtlichen zusammengehörigen Werte, so erhält man

Tabelle 2b.

H in cm	B in cm	Steighöhe h in cm von	bis	Zeit in sec	Stromstärke in Amp.	Temp.
78,835	73,62	5,030	7,040	189,1	15,00	19,0
79,001	—	36,196	38,206	144,0	15,00	19,0
79,135	—	62,335	64,345	97,5	15,00	19,0

Mit diesen Werten liefert die Formel (2)

Tabelle 2c.

$K = 0{,}810$; $A' = 0{,}09645$.

Zeit in sec ber.	beob.	beob.—ber.
187,9	189,1	+ 1,2
145,4	144,0	− 1,4
97,2	97,5	+ 0,3

Im Folgenden sind noch einige Versuche mit einem anderen Apparat mitgeteilt.

Tabelle 3.

Apparat 5. Barometer 74,00 cm.

Steighöhe h in cm von	bis	Zeit in sec	Amp.	Temp.
5,43	7,44	404,0	13,17	16,80
36,596	38,606	312,5	13,17	16,80
62,795	64,745	196,5	13,26	17,30

Die Vorwärmung geschah hier jedesmal bis 20 Amp. Ehe weitere Versuche gemacht werden konnten, wurde der Apparat undicht. Die Reduction auf 17° ist in der gleichen Weise wie früher vorgenommen. Bei der Reduction auf gleiche Stromstärke wurden die beiden ersten Werte, die sich auf 13,17 Amp. beziehen, unverändert gelassen und nur der letzte Wert auf 13,17 Amp. reducirt; durch Vergleichung mit den Beobachtungen an den früheren Apparaten ergab sich pro 0,01 Amp. eine Aenderung von 0,7 Sec. Man erhält so:

Tabelle 3b.

H in cm	*B* in cm	Steighöhe *h* in cm von	bis	Zeit in sec red.	Amp.	Temp.
78,23	74,00	5,43	7,44	403,7	13,17	17,0
78,396	74,00	36,596	38,606	312,3	13,17	17,0
78,535	74,00	62,735	64,745	202,8	13,17	17,0

Die Berechnung liefert nach der Formel (2)

Tabelle 3c.

$K = 0{,}64$; $A' = 0{,}04408$.

Zeit in sec ber.	beob.	beob.—ber.
405,5	403,7	− 1,8
311,4	312,3	+ 0,9
202,2	202,8	+ 0,6

Vergleicht man die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten in den Tabellen 1c, 2c und 3c, so findet man die grössten Abweichungen in der Tab. 1c. Während die Differenzen in Tab. 2c und 3c durch Beobachtungsfehler erklärt werden können, sind die Differenzen in Tab. 1c, die bis zu 2 Proc. ansteigen, grösser, als zu erwarten war. Eine sichere Erklärung hierfür vermag ich nicht zu geben; ich vermute aber, dass die Beobachtungsresultate des Ampèremeters in dem vorliegenden Fall nicht die notwendige Genauigkeit besitzen. Infolge einer Undichtigkeit des Apparates konnten die Versuche nicht wiederholt werden.

Vergleicht man die Werte der Dissociationsconstanten *K* für die verschiedenen Versuche, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle	*K*
1	0,64
2	0,81
3	0,64

Die Versuche der Tab. 1 und 2 beziehen sich auf den gleichen Apparat und unterscheiden sich dadurch, dass die Tab. 2 sich auf die höhere Temperatur bezieht. Nach den bisherigen Erfahrungen ist zu erwarten, dass die Dissociationsconstante *K* mit wachsender Temperatur grösser wird. Dies zeigt auch die obige Zusammenstellung für *K*. Indessen ist zu bemerken, dass die Genauigkeit der vorgeführten Versuche

doch nicht ausreicht, um dies Resultat sicherzustellen. Denn wenn man die Beobachtungen der Tab. 2 mit den Werten $K = 0,64$ und $A' = 0,09544$ berechnet, so ist auch dann die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung noch ganz ausreichend.

Mit Hülfe der Dissociationsconstanten K lässt sich auch der dissociirte Bruchteil des Gases oder der Dissociationsgrad γ berechnen. Es ist nämlich

$$\gamma = \frac{K}{2\,p_1 + K},$$

wo

$$\frac{p_1^2}{p} = K \quad \text{und} \quad p_1 + p = P$$

den Gesamtdruck des Gases bezeichnet.

Setzt man, entsprechend den Beobachtungen der Tab. 1

$$P = 69{,}92\,\text{cm}, \quad K = 0{,}64,$$

so wird

$$p_1 = 6{,}38\,\text{cm}, \quad p = 63{,}54\,\text{cm}, \quad \gamma = 0{,}0477.$$

Für $P = 68{,}59$ und $K = 0{,}81$, entsprechend der Tab. 2, wird

$$p_1 = 7{,}06\,\text{cm}, \quad p = 61{,}53\,\text{cm}, \quad \gamma = 0{,}0542.$$

Im ersten Fall sind hiernach 4,77 Proc. und im zweiten 5,42 Proc. der Molecüle dissociirt.

Berechnet man für den kleineren Druck $P = 11{,}285$ cm der Tab. 2 den Dissociationsgrad γ, so findet man:

$$P = 11{,}285\,\text{cm}, \quad p_1 = 2{,}645\,\text{cm}, \quad p = 8{,}640\,\text{cm}, \quad \gamma = 0{,}133.$$

Mit abnehmendem Druck wächst also in den Versuchen der Dissociationsgrad schliesslich auf mehr als das Doppelte.

Die Grösse der Diffusion ist von der Temperatur sehr stark abhängig, wie schon die Vergleichung der Tab. 1 und 2 beweist; während hier die Stromstärke von 14 auf 15 Amp. steigt, nimmt die Diffusionszeit von 339,8 auf 189,1 Sec. ab. Legt man den letzten Wert zu Grunde, so findet man aus den Dimensionen des Apparates, dass bei dem benutzten Platinrohr, dessen Wandstärke 0,1 mm war, durch 1 qcm Oberfläche in 1 Sec. 0,0018 ccm Wasserstoff unter dem Druck 1 Atm. diffundiren. Bei einem Versuch wurde die Temperatur weiter

gesteigert; der Apparat 2 zeigte bei einer Stromstärke von 22,7 Amp. eine Diffusionszeit von 48 Sec. für das untere Intervall. Da bei diesem Apparat die Länge des Platinrohres 13 cm betrug, im übrigen die Dimensionen mit den früheren Angaben übereinstimmen, so ergiebt sich, dass durch 1 qcm Oberfläche in 1 Sec. 0,0079 ccm unter dem Drucke von 1 Atm. diffundiren. Dieser Wert ist etwas kleiner als die Zahl 0,00815, die in der vorigen Arbeit aus einer Beobachtung Graham's berechnet wurde.

Die Versuche zeigen:

1. dass die Diffusion des Wasserstoffs durch glühendes Platin nicht proportional dem jeweiligen Drucke des Gases vor sich geht;

2. dass diese Diffusion höchst wahrscheinlich von einer Dissociation der Wasserstoffmolecüle begleitet ist, und dass nur die Atome, nicht aber die Molecüle des Wasserstoffs durch das Platin hindurch treten. Unter Voraussetzung der Dissociation lassen sich die Versuche durch die in der vorigen Arbeit abgeleitete Formel darstellen.

Jena, März 1902.

(Eingegangen 28. März 1902.)

11. *Elasticität und innere Reibung des Eises;*
von Hans Hess.

Mc Connel veröffentlichte 1891 eine sehr schöne Arbeit[1]) über die Plasticität des Eises, in welcher er Ergebnisse von Experimenten mitteilte, die er über die Biegung von Eisstäben anstellte. Der von Mc Connel als „Plasticitätscoefficient“ bezeichnete Wert ist dem Coefficienten der inneren Reibung umgekehrt proportional und giebt für letzteren in absolutem Maasse die Grösse $a \cdot 10^{11}$, wobei a zwischen 1 und 10 liegt. Ich habe diesen Reibungscoefficienten angewandt, um auf Grund der Beobachtungsergebnisse vom Hintereisferner[2]) den ungefähren Wert des Reibungscoefficienten zwischen Gletschereis und Felsboden zu bestimmen. Für diesen Gletscher ist nämlich die Verteilung der Geschwindigkeit über einzelne Querschnitte, sowie die Grösse und Gestalt der letzteren ziemlich genau bekannt. Man kennt auch die Geschwindigkeit an der gesamten unteren Begrenzung eines solchen Querschnittes mit einiger Sicherheit; sie beträgt z. B. für einen in der Region maximaler Bewegung des Eises gelegten Querschnitt 35,3 m pro Jahr, während die mittlere Geschwindigkeit des ganzen Querschnittes, dessen Fläche 152000 m² ist, 44,2 m pro Jahr ausmacht. Da der vom Thalboden begrenzte Umfang des Querschnittes 1090 m beträgt, so könnte durch ein Rechteck von 1090 m Länge und 140 m Höhe bei der mittleren Geschwindigkeit von 44,2 m pro Jahr in einer gewissen Zeit die gleiche Eismenge befördert werden, wie durch den wirklichen Gletscherquerschnitt. Denkt man sich die obere Grenzlinie des Rechteckes mit der mittleren Profilgeschwindigkeit (dieselbe ist in diesem Falle grösser als die mittlere Oberflächengeschwindigkeit), die untere Rechteckseite mit der mittleren Rand-

1) Mc Connel, Proc. Roy. Soc. **49.** p. 323 f. 1890—1891.

2) A. Blümcke u. H. Hess, Unters. am Hintereisferner. Wissensch. Erg.-Hefte zur Zeitschr. des Deutsch-Oest. Alpenvereins. 1899.

geschwindigkeit bewegt, so würde diese Bewegung bei gleichmässig von oben nach unten abnehmender Geschwindigkeit in erster Annäherung das gleiche Ergebnis wie die Gletscherbewegung liefern. Man kann die Verzögerung, welche der untere Rand gegen den oberen erfährt, als durch die Bodenreibung verursacht ansehen und den Bewegungsvorgang in einer Eisplatte von 1090 m Länge, 140 m Höhe und beliebiger, etwa 1 m Dicke, deren Längsseiten die angegebenen Geschwindigkeiten haben, als „Schiebung" betrachten, bei welcher im Laufe eines Jahres die Verschiebung des oberen Plattenrandes gegen den unteren 8,9 m ausmacht. Mit Hülfe des Coefficienten der inneren Reibung lässt sich die „schiebende Kraft", hier die Bodenreibung, ermitteln und ihr Verhältnis zum Gewicht der Eisplatte giebt den Coefficienten der Bodenreibung. Setzt man McConnel's Wert $a \, . \, 10^{11}$ in die Rechnung ein, so erhält man als deformirende Gesamtkraft für die Eisplatte von 1090 m Länge, 140 m Höhe und 1 m Dicke $2200 \, . \, a$ kg, also als Höchstwert für $a = 10$ eine Kraft von 22000 kg. Da das Gewicht der Eisplatte 137000000 kg ist, so würde sich für den Coefficienten der Bodenreibung der Wert: $\varrho = 1{,}6 \, . \, 10^{-5}$ ergeben, eine Grösse, die als „praktisch unmöglich" bezeichnet werden muss; selbst dann, wenn die Fehler, welche den beobachteten Geschwindigkeiten anhaften, 10 mal so gross angenommen werden, als sie sind, wird der Wert von ϱ noch viel zu klein. Deshalb wollte ich u. a. im vergangenen Jahre am Hintereisferner auch eine Bestimmung des Coefficienten der inneren Reibung für Gletschereis ausführen, da ich zunächst vermutete, dass für Körnereis die innere Reibung wesentlich grösser sei, als für Eiskrystalle. Doch wurde ich durch andere Arbeiten zu sehr in Anspruch genommen und so blieb die Durchführung der Experimente für den verflossenen Winter reservirt. Da nach meiner Meinung die nun vorliegenden Ergebnisse McConnel's Resultate in einigen Punkten ergänzen und die Kenntnis der Eigenschaften des Eises etwas erweitern, so möchte ich dieselben hier mitteilen.

Der einfache Apparat, mit welchem ich experimentirte, war in einem Gartenhaus an dessen Balken befestigt und vor Erschütterungen gesichert; er bestand aus einem schmalen,

oben und unten offenen Holzkasten, auf dessen oberem Rande ein paar kleine Holzleisten verschoben werden konnten, welche die eigentliche Unterlage der zu prüfenden Eisstücke bildeten. Auf die Eisprismen wurde in der Mitte ein kleines Holzstückchen quer aufgelegt, das an beiden Enden Schnüre trug, welche durch den Holzkasten hindurchgingen und vereinigt die belastenden Gewichte hielten. Das kleine Holzstückchen, der Gewichtträger, hatte nach oben ein Eisenstäbchen, an dem eine kleine (horizontale) Messingplatte verschiebbar und mit Schraube festzuklemmen war. Diese drückte auf einen kurzen Hebel, der mit der horizontalen Axe eines um dieselbe drehbaren Spiegels fest verbunden war. Durch den Spiegel wurde das Bild einer um 1,5 m von ihm entfernten Scala für ein neben dieser befestigtes Ablesefernrohr sichtbar gemacht. Ich konnte damit die Verschiebungen des Messingplättchens in 152 facher Vergrösserung beobachten und da das Eis dieselben Verschiebungen erfuhr, dessen Durchbiegung recht genau verfolgen.

Wegen des milden Winters konnte der Einfluss der Temperatur nur innerhalb eines kleinen Intervalles untersucht werden. Um so mehr wurde die Aufmerksamkeit auf die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Art des Eises, von der Grösse der einwirkenden Kraft und von der Zeit gelenkt — Zusammenhänge, welche für eine Erklärung der bei den Gletschern auftretenden Erscheinungen wichtiger sind, als der andere, da die Temperatur der Gletscher der Schmelzpunkt des Eises ist, wie er den zugehörigen Drucken entspricht.

Nach der Maxwell'schen Definition hat man für den Fall einer einfachen Schiebung zwischen der Kraft, welche diese Deformation unterhält und dem Unterschiede in den Geschwindigkeiten zweier um die Längeneinheit getrennter Schichten, deren Querschnitt die Flächeneinheit ist, die Beziehung

$$P = \mu \, . \, \varepsilon \, ,$$

wobei ε diese Geschwindigkeitsdifferenz und μ der Coefficient der inneren Reibung ist. Für einen Stab mit rechteckigem Querschnitte von den Seiten a und b wird

$$P = a \, . \, b \, . \, \mu \, . \, \varepsilon \, ,$$

demnach wird für einen in der Mitte belasteten Stab von der Länge l, wenn am Angriffspunkte der Kraft P eine Verschiebung v beobachtet wird:

$$\mu = \frac{l}{4ab} \cdot \frac{P}{v} (g \, \mathrm{cm}^{-1} \, \mathrm{sec}^{-1}).$$

Bei der Beobachtung der Scalenverschiebung durch das Fernrohr erkennt man nun, dass unmittelbar nach Beginn der Zwangswirkung eine starke Durchbiegung des Probestückes erfolgt, welche fast vollständig verschwindet, wenn das deformirende Gewicht wieder entfernt wird, die also als eine elastische Formänderung betrachtet werden kann. In der That genügte diese sprunghafte Ausweichung des Eises den Bedingungen der elastischen Biegung und ich habe aus derselben den Elasticitätsmodul des Eises bestimmt für verschiedene Dimensionen der Probestücke. In allen Fällen fand sich gute Uebereinstimmung der Messungsergebnisse. Unmittelbar, nachdem sich diese elastische Deformation vollzogen hat, beginnt die weitere nichtelastische Durchbiegung, die ich nach obigem als Schiebung betrachte und für die bei kleinen Kräften mit der Zeit die Geschwindigkeit abnimmt. Als typisches Beispiel für die Abhängigkeit der Deformation von der Dauer des Zwanges gebe das ich folgende:

Ein Stab aus einem Krystall, dessen Axe parallel der Breite war, hatte eine Dicke $a = 1{,}2$ cm, eine Breite $b = 2{,}45$ cm und war an zwei um $l = 16$ cm voneinander entfernten Punkten unterstützt. In der Mitte wirkte eine Kraft von 1000 g. Die beobachteten Ausschläge waren folgende:

Zeit	Scala	Belastung	Temp.
$1^h 34' 0''$	13,6	0 g	$t = +1{,}0°$
34 10	15,2	1000	
34 30	15,9	1000	
35 0	16,5	1000	
36 0	17,3	1000	
37 0	18,1	1000	
40 0	19,6	1000	
42 0	20,5	1000	
2 42 0	32,6	1000	$t = 0{,}0°$
4 43 0	44,8	1000	$t = -0{,}2$
43 15	43,1	0	
44 15	41,9	0	
47 15	41,0	0	
52 0	40,0	0	

Der hieraus berechnete Coefficient der inneren Reibung nimmt fast logarithmisch von $\mu = 1{,}2 \,.\, 10^{10}$ für die ersten 20″ bis auf $\mu = 2{,}6 \,.\, 10^{11}$ $\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{g}\,\mathrm{sec}^{-1}$ für 2 Stunden zu. Allerdings änderte sich während des Versuches die Temperatur um etwas mehr als 1° C. Aber auch bei steigenden Temperaturen ergab sich die Veränderung von μ in ähnlichen Beträgen.

Unmittelbar nach dem Fortnehmen der Belastung tritt ein Zurückschnellen des deformirten Eises um einen Betrag ein, der meist etwas kleiner ist, als der der elastischen Anfangsbiegung. Im vorliegenden Falle war diese erste Ausweichung 1,3 Sct. (entsprechend 0,09 mm in Wirklichkeit) gegen jene von 1,5 Sct. (entsprechend 0,10 mm). Nach diesem Zurückschnellen beginnt die elastische Nachwirkung; sie ist zuerst stark und wird dann immer schwächer; nur wenn die ursprüngliche Deformation klein war, wird sie in messbarer Zeit fast vollständig aufgehoben. Grössere, durch langandauernden Zwang erzielte Formänderungen sind bleibend, da die Abspannung nur einen kleinen Bruchteil rückgängig macht. Will man also mit Hülfe der elastischen Nachwirkung die Abspannungsdauer (Relaxationsdauer) nach der Maxwell'schen Definition bestimmen, d. h. die Zeit, in welcher die Deformation auf $1/e$ ihres Betrages reducirt wird, so dürfen wohl nur kleine Durchbiegungen dabei benutzt werden. Wie ich mich vielfach überzeugte, ist der Verlauf der Abspannung stets derselbe, ob er bei geringen oder durch die nämliche Belastung hervorgerufenen grösseren Formänderungen verfolgt wird.

Im gegebenen Beispiele ist die Gesamtdurchbiegung in der ersten Minute 2,9 Sct.; der Gesamtrückgang bei Entlastung in der ersten Minute etwa 2,6 Sct. Für noch kleinere Zeitintervalle wird die Ungleichheit von Durchbiegung und Rückgang noch geringer. Demnach ist die Relaxationsdauer wohl auch nur wenige Secunden lang. Dasselbe Resultat ergiebt die Gegenüberstellung des Elasticitätsmoduls und des Coefficienten der inneren Reibung, die mit der Relaxationszeit T durch die Gleichung $\mu = T \,.\, E$ verbunden sind. Für den Eiskrystall ergiebt sich nämlich aus der elastischen Durchbiegung nach der bekannten Formel

$$E = \frac{l^3}{4\,a^3\,b} \cdot \frac{P}{s}$$

der Wert von E zu 2,3 . 10^{10} abs. Einh., woraus mit $\mu = 1{,}2 \,.\, 10^{10}$ abs. Einh. für T ungefähr 2″ folgt.

Werden die Biegungen durch *grosse* Kräfte hervorgerufen, sodass die Belastungsgrenze nahezu erreicht wird, dann ist der Zusammenhang zwischen Zeit und Deformation ein anderer; dann wächst die Geschwindigkeit, mit der die Eismolecüle aneinander vorbeigeschoben werden mit der Dauer des Zwanges, bis sie einen Höchstwert erreicht, bei welchem der Bruch des Probestückes eintritt. Ein gutes Beispiel dafür giebt ein Krystall, dessen Axe parallel l war und der die Abmessungen $a = 1{,}0$, $b = 1{,}2$, $l = 2{,}9$ hatte. Die Durchbiegungen waren folgende:

	Zeit	Scala	Belastung	Temp.
25./II. 02	8^h 49 a.	6,4	0	−2°
	49	7,4	5000 g	
	54	9,65	5000	
	59	11,9	5000	
	9 04	16,9	5000	
	09	24,0	5000	
	14	33,25	5000	
	19	49,5	5000	
	19	48,6	0	
	20	48,1	0	
	28	47,9	0	−2°

Die daraus berechneten Werte der Verschiebungsgeschwindigkeit (pro Längeneinheit) und von μ sind:

Zeit	s	μ
$8^h 49 - 8^h 54$	0,000 034 cm/sec	6 . 10^{10} $\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{g}\,\mathrm{sec}^{-1}$
54 — 59	0,000 034 „	6 . 10^{10} „
59 — 9 04	0,000 075 „	2,8 . 10^{10} „
9 04 — 09	0,000 108 „	1,9 . 10^{10} „
09 — 14	0,000 140 „	1,5 . 10^{10} „
14 — 19	0,000 246 „	0,8 . 10^{10} „

Biegungsmoment $\left(P \cdot \frac{l}{4\,a\,b}\right) = 6000$ cm g pro cm².

Die Verschiebungsgeschwindigkeit ändert sich also anfangs nur wenig, wächst aber später sehr rasch und ist zum Schlusse des Experimentes nahezu 0,2 mm pro Minute.

Bei Einwirkung von etwas geringeren Kräften zeigt sich anfangs ein langsames, späterhin rasches Wachsen der Deformation, sodass ein Uebergang vom einen Zustand, in welchem die Eismolecüle scheinbar sich an den Zwang gewöhnen, zu

dem anderen Zustande deutlich bemerkbar ist, in welchem die Widerstandsfähigkeit des inneren Gefüges gegen den Zwang rasch abnimmt.

Der Zusammenhang zwischen Deformationsgrösse und Zeit lässt sich also durch folgende drei Curven veranschaulichen, welche drei Beobachtungen an ziemlich gleich dimen-

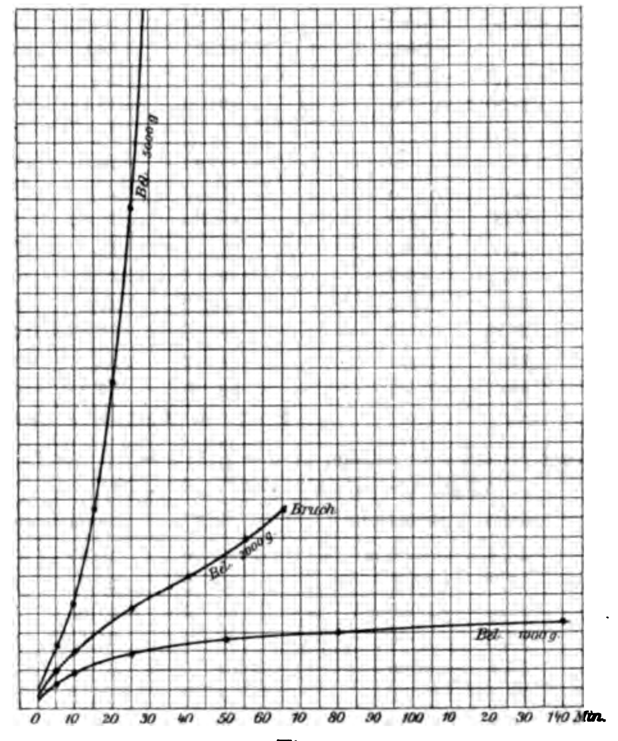


Fig. 1.

sionirten Krystallen entsprechen, bei denen die Biegung senkrecht zur optischen Axe erfolgte (vgl. Fig. 1).

Nachdem der bedeutende Einfluss, den die Dauer der Beanspruchung auf die Grösse des Coefficienten der inneren Reibung hat, festgestellt war, führte ich die folgenden drei Versuche aus, um eine Abhängigkeit des Wertes von μ von der Grösse der Belastung einerseits und von der Richtung der Kraft gegen die Krystallaxe andererseits zu finden, wobei für die einzelnen Belastungen in nahezu gleichen Zeiträumen beobachtet wurde.

I. *Ein* Krystall, dessen Axe parallel l; $a = 1{,}1$, $b = 1{,}4$, $l = 4{,}2$ cm.
Temperatur zwischen $-5°$ und $-4{,}7°$.

Zeit	Scala	Belastung	Zeit	Scala	Belastung
10ʰ 48′ 5″ a.	10,55	0	11ʰ 9′ 15″ a.	13,05	0 g
48 20	11,1	2000 g	10 0	13,05	0
48 35	11,15	2000	10 15	14,15	5000
49 5	11,2	2000	10 45	14,3	5000
50 5	11,25	2000	11 15	14,4	5000
52 5	11,5	2000	12 15	14,6	5000
57 5	12,05	2000	14 15	15,1	5000
57 20	11,8	0	20 0	17,1	5000
57 40	11,75	0	40 0	24,95	5000
58 20	11,7	0	47 45	29,5	5000
59 20	11,6	0	48 0	28,4	0
59 30	12,6	5000	48 30	28,25	0
59 50	12,7	5000	49 0	28,2	0
11 0 30	13,05	5000	49 15	29,4	6000
1 30	13,2	5000	50 0	29,9	6000
3 30	13,65	5000	51 0	30,95	6000
8 30	14,6	5000	53 0	33,0	6000
8 45	13,1	0	56 0	36,2	6000
			(Bruch im Moment der Ablesung.)		

II. *Ein* Krystall, Axe parallel a; $a = 1{,}15$, $b = 1{,}1$, $l = 7{,}9$ cm.
Temperatur zwischen $-3°$ und $-2{,}6°$.

Zeit	Scala	Belastung	Zeit	Scala	Belastung
2ʰ 12′ 0″	16,2	0 g	2ʰ 32′ 30″	20,35	0 g
12 0	17,05	1000	33 0	20,3	0
12 15	17,1	1000	34 0	21,05	1500
12 30	17,25	1000	34 15	21,1	1500
13 0	17,4	1000	34 0	21,2	1500
14 0	17,6	1000	35 0	21,45	1500
16 0	18,1	1000	36 0	21,65	1500
21 0	19,2	1000	38 0	22,15	1500
21 20	19,1	0	43 0	23,05	1500
21 30	18,9	0	43 30	22,35	0
22 0	18,9	0	45 0	22,15	0
23 0	18,75	0	45 0	23,3	2000
23 0	19,6	1000	45 15	23,4	2000
23 30	19,7	1000	45 30	23,45	2000
24 0	19,85	1000	46 0	23,65	2000
25 0	20,05	1000	47 0	24,1	2000
27 0	20,35	1000	49 0	24,6	2000
32 0	20,9	1000	54 0	25,8	2000
32 15	20,4	0			

III. *Ein* Krystall, Axe parallel b; $a = 1{,}14$, $b = 1{,}80$, $l = 18{,}9$ cm.
Temperatur zwischen $-2{,}6^0$ und $-2{,}8^0$.

Zeit	Scala	Belastung	Zeit	Scala	Belastung
$3^h 45' 0''$	12,0	0 g	$4^h 10' 0''$	14,05	0 g
45 0	13,0	1000	10 0	16,5	2000
45 15	13,1	1000	10 15	16,8	2000
45 30	13,2	1000	10 30	17,05	2000
46 0	13,35	1000	11 0	17,2	2000
47 0	13,55	1000	12 0	17,7	2000
49 0	13,8	1000	14 0	18,3	2000
54 0	14,15	1000	19 0	19,2	2000
54 15	13,5	0	19 15	17,4	0
54 30	13,35	0	19 30	17,1	0
55 0	13,2	0	20 0	16,9	0
55 15	14,95	1500	21 0	16,7	0
55 30	15,1	1500	23 0	16,5	0
56 0	15,4	1500	23 20	19,1	3000
57 0	15,6	1500	23 40	19,4	3000
59 0	16,05	1500	24 0	19,65	3000
4 4 0	16,65	1500	25 0	20,15	3000
4 20	15,55	0	(Bruch um $4^h 25' 5''$)		
4 40	15,45	0			
5 0	15,35	0			
6 0	15,1	0			
8 0	15,05	0			
. . . .	. . . .	. . . .			

Dabei ergaben sich folgende Werte von μ und E:

1. Axe parallel l.

Belastung	2000	5000	6000 g	
Biegungsmoment	1850	3400	4000 cmg	
$\mu_{15''}$	$6{,}5 \cdot 10^{10}$	$10{,}5 \cdot 10^{10}$	$0{,}55 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{60''}$	$17{,}5 \cdot 10^{10}$	$11{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}6 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{120''}$	$10{,}0 \cdot 10^{10}$	$13{,}0 \cdot 10^{10}$	$3{,}65 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{300''}$	$11{,}0 \cdot 11^{10}$	$16{,}0 \cdot 10^{10}$	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{1200''}$	—	$12{,}0 \cdot 10^{10}$	—	
E	$5{,}4 \cdot 10^9$	$7{,}0 \cdot 10^9$	$7{,}5 \cdot 10^9$	Mittel $6{,}6 \cdot 10^9$

2. Axe parallel a.

Belastung	1000	1500	2000 g	
Biegungsmoment	1600	2350	3100 cmg	
$\mu_{15''}$	$7{,}5 \cdot 10^{10}$	$10{,}0 \cdot 10^{10}$	$8{,}0 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{60''}$	$7{,}5 \cdot 10^{10}$	$11{,}0 \cdot 10^{10}$	$7{,}0 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{120''}$	$7{,}5 \cdot 10^{10}$	$9{,}0 \cdot 10^{10}$	$11{,}0 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{300''}$	$8{,}0 \cdot 10^{10}$	$12{,}0 \cdot 10^{10}$	$12{,}0 \cdot 10^{10}$	
E	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	Mittel $1{,}9 \cdot 10^{10}$

3. Axe parallel b.

Belastung	1000	1500	2000 g	3000 g	
Biegungsmoment	1500	2250	3000	4450 cmg	
$\mu_{15''}$	$3{,}7 \cdot 10^{10}$	$3{,}7 \cdot 10^{10}$	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	$11{,}0 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{60''}$	$8{,}0 \cdot 11^{10}$	$11{,}0 \cdot 10^{10}$	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	$9{,}0 \cdot 10^{10}$	
$\mu_{120''}$	$12{,}0 \cdot 10^{10}$	$10{,}0 \cdot 10^{10}$	$10{,}0 \cdot 10^{10}$	—	
$\mu_{300''}$	$21{,}0 \cdot 10^{10}$	$19{,}0 \cdot 10^{10}$	$17{,}0 \cdot 10^{10}$	—	
E	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	$2{,}9 \cdot 10^{10}$	$4{,}0 \cdot 10^{10}$	Mittel $3{,}3 \cdot 10^{10}$

Die drei Probestücke waren aus *einem* Krystall nebeneinander herausgeschnitten. Derselbe zeigte also für den Fall, dass die biegende Kraft in einer zur Hauptaxe senkrechten Ebene wirkte, wohl einen geringeren Wert von E, als wenn diese Kraft in Richtung der Axe, bez. in einer durch die Axe gehenden Ebene senkrecht zu derselben angriff. Die Werte des Elasticitätsmoduls verhalten sich wie 1 : 3 : 5. Dagegen fanden sich für den Coefficienten der inneren Reibung keine auffallenden Unterschiede. Man bemerkt für Biegungsmomente, die kleiner sind als 3400 cmg pro cm² ein Wachsen von μ mit der Dauer der Belastung, bei den grösseren eine langsame Abnahme. Bei Biegungsmomenten von 4100 bez. 4450 cmg trat nach kurzer Zeit Bruch ein, wobei die kurz vor dem Bruche herrschenden Schiebungsgeschwindigkeiten im Falle III $s = 0{,}0000095$ und im Falle I $s = 0{,}000056$ cm/sec betrugen.

In einem weiteren Falle fand sich für einen Krystall, dessen Axe parallel l war und für den $a = 0{,}67$, $b = 1{,}2$ und $l = 5{,}2$ cm gemessen wurden, bei einem Biegungsmomente von 5700 cmg die maximale Schubgeschwindigkeit zu 0,0000084 cm/sec, mit welcher nach 6 Min. langer Dauer des Zwanges der Krystall zerbrach.

Für einen Krystall, dessen Axe $\parallel b$ lag, und der $a = 0{,}9$,

$b = 1{,}2$, $l = 3{,}3$ cm hatte, trat bei einem Biegungsmomente von 5350 cmg nach 1 Stunde 50 Min. dauernder Belastung Bruch ein, nachdem die Schubgeschwindigkeit von $s = 0{,}0000093$ cm/sec bei Beginn des Experimentes bis zu 0 nach 55 Min. abnahm, um dann bis zum Schlusse des Versuches wieder auf 0,00002 cm/sec zu wachsen. Der Bruch hatte sich durch Bildung eines kleinen Risses mit hörbarem Knistern angekündigt; vor dem wirklichen Zerbrechen wurde die Belastung fortgenommen. Der Krystall zeigte an der Auflagestelle des Gewichtsträgers eine Verbreiterung, die auf beiden Seitenflächen kegelförmig nach der unteren Grenzfläche hin abnahm. Das Material war also gequetscht worden und durch die Vergrösserung der Druckfläche (in der Richtung von b) konnte eine Zeit lang die heftige Einwirkung der Zugkraft überwunden werden. Nach der Ablesung an der Scala hätte die Gesamtdurchbiegung des Krystalles etwas über 1 mm betragen müssen. In Wirklichkeit war die untere Grenzfläche nur um 0,5 mm durchgebogen; eine Einkerbung, die der Gewichtsträger gemacht hätte, konnte nicht beobachtet werden, und auch an den Auflagestellen wurde ein solches Ausweichen des Eises nicht wahrgenommen.

Einen ganz ähnlichen Fall der Quetschung erhielt ich bei einem Krystalle mit Axe parallel a ($a = 1{,}0$, $b = 1{,}15$, $l = 2{,}8$), der vom 25./II. abends 5 Uhr 20 Min. bis zum 26. morgens 9 Uhr in der Mitte mit 7000 g belastet war und auch während der Nacht in seinem Verhalten beobachtet wurde. Nachdem die Belastung (Biegungsmoment 4250 cmg) eine halbe Stunde wirkte (Temp. $-1{,}2^{0}$) konnte eine leichte Verbreiterung der Druckfläche festgestellt werden, welche nun allmählich fortschritt und auch eine kegelförmige Verstärkung auf der einen Seite des Eisstückes erzeugte, die schon in der Nacht (bei $-4{,}3^{0}$) bis zur unteren Grenzfläche herabreichte. Morgens von $7^{h}\,13$ bis $7^{h}\,51$ war die Verschiebungsgeschwindigkeit (bei $-6{,}5^{0}$) ganz gleichmässig und betrug $s = 0{,}0000126$ cm/sec. Um 9^{h} fand ich auf dem Boden die zwei Stücke, in welche der Krystall kurz zuvor zerbrochen war; durch Regelation konnte ich sie wieder vereinigen und danach abbilden. Fig. 2 zeigt den deformirten Krystall von unten gesehen. Die einseitige Verstärkung tritt deutlich hervor. Die Gesamtdurchbiegung nach unten betrug ca. 3 mm.

Die Bedingung für das Eintreten solcher Quetschungen ist, wie sich später herausstellte, dass der durch die biegende Kraft unter dem Gewichtträger hervorgerufene Druck etwa die Hälfte der Druckfestigkeit des Eises ist. Die Druckfläche betrug in dem letzten Experimente 57,5 mm², die Belastung 7000 g, sodass also auf den cm² 12,2 kg drückten; im ersteren Falle war die Druckfläche 60 mm², die Belastung ebenfalls 7000 g und daher der Druck pro cm² 11,7 kg (Druckfertigkeit 21—25 kg/cm²).



Fig. 2.

Bei einem anderen Eisstücke ($a = 1,3$; $b = 1,1$; $l = 3,3$ cm), das in Richtung der Axe mit 5000 g belastet war, betrug die Durchbiegung nach 75 Min. 9 mm; Quetschung trat nicht ein. Das Biegungsmoment war 2900 cmg pro cm²; der Druck pro Flächeneinheit 9,1 kg. Die maximale Schubgeschwindigkeit, welche der Krystall 20 Min. lang ertrug, war 0,00037 cm/sec, also etwa 0,24 mm pro Min. Im Mittel für die 75 Min. war $s = 0,07$ mm pro Min. Die zugehörigen Werte von μ sind: im Mittel $\mu = 1,45 . 10^{10}$; niedrigster Betrag $\mu = 4,4 . 10^{9}$.

Ein aus dem gleichen Krystall geschnittenes, ebenfalls in Richtung der Axe mit 7000 g belastetes Eisstück, dessen Ausmaasse $a = 1,03$, $b = 1,06$, $l = 3,4$ cm waren, brach nach 4 Min. entzwei. Die Schubgeschwindigkeit erreichte dabei den Wert 0,00032 cm/sec; das Biegungsmoment war 5450 cmg, die Belastung der Druckfläche 13,2 kg/cm².

Die folgende Tabelle enthält alle Ergebnisse, die ich erhielt, als ich mit bedeutenden Biegungsmomenten Eiskrystalle beanspruchte, um das Verhalten derselben nahe an der Bruchgrenze zu studiren. Die verwendeten Probestücke wurden aus wenig lufthaltigem Eise genommen und hatten keine mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren Risse; doch ist nicht ausgeschlossen, dass ganz kleine Risse vorhanden waren, welche den inneren Zusammenhang wesentlich verminderten und dadurch veranlassten, dass in mehreren Fällen bei verhältnismässig geringer Beanspruchung schon nach kurzer Einwirkung Bruch eintrat. Am grössten sind die Verschiebungen

Richtung der Hauptaxe	Temp.	Ausmaasse			Maximales Biegungs-moment	Dauer der Ein-wirkung	Flächen-druck	Maximale Verschiebungs-geschwindigkeit	
		a	*b*	*l*					
∥ *a*	−6,5° C.	1,0	1,15	2,8	4250 cmg/cm²	16 Std.	12,2 kg/cm²	0,000 012 6 cm/sec	Quetschung
∥ *a*	0	1,3	1,1	3,3	2900 „	75 Min.	9,1 „	0,000 375 „	Biegung 9 mm
∥ *a*	−0,5	1,03	1,06	3,4	5450 „	4 „	13,2 „	0,000 320 „	Bruch
∥ *a*	−3	0,8	1,6	4,2	4900 „	36 „	7,5 „	0,000 185 „	Biegung 4 mm
∥ *a*	−2,6	1,15	1,10	7,9	3100 „	42 „	3,6 „	0,000 067 „	Biegung 1 mm
∥ *b*	−2,8	1,14	1,80	13,9	5050 „	3 „	3,3 „	0,000 009 5 „	Bruch
∥ *b*	+3,0	0,9	1,2	5,6	8100 „	45 „	10,0 „	> 0,000 066 „	Biegung 0,5 mm
∥ *b*	−0,5	0,9	1,2	3,3	5700 „	110 „	11,7 „	0,000 020 „	Quetschung
∥ *b*	+1,0	1,0	1,4	2,5	4350 „	40 „	13,8 „	0,000 011 4 „	„
∥ *l*	−5	1,1	1,4	4,2	4100 „	8 „	8,6 „	0,000 056 „	Bruch
∥ *l*	−2	0,67	1,20	5,2	5700 „	6 „	5,8 „	0,000 008 4 „	„
∥ *l*	0	0,7	1,7	5,5	2350 „	90 „	2,3 „	0,000 012 0 „	„
∥ *l*	−3,6	0,7	1,60	4,8	9100 „	210 „	10,6 „	0,000 004 2 „	„
∥ *l*	−2	1,0	1,2	2,9	3000 „	34 „	8,3 „	0,000 246 „	Biegung 3 mm

bei grossen Kräften, wenn dieselben in Richtung der Hauptaxe wirken; die geringsten Verschiebungsgeschwindigkeiten wurden erhalten, wenn die Axe senkrecht zur Kraftrichtung und senkrecht zur Länge der Probestücke war. Quetschungen wurden nur beobachtet, wenn die Hauptaxe $\parallel a$ oder $\parallel b$ war, dagegen nicht, wenn die Verschiebungen senkrecht zur Axe stattfanden. In allen Fällen zeigt sich, dass die grössten Verschiebungen nicht der stärksten Beanspruchung entsprechen, sondern bei Belastungen eintreten, die von der Bruchgrenze noch ziemlich weit ab liegen. Die Bruchgrenze selbst kann jedoch nicht annähernd genau angegeben werden, da die Unterschiede in der Tragfähigkeit der einzelnen Eisproben sehr bedeutend sind.

Die Verlängerungen, welche diese einzelnen Stücke erfuhren, sind auch sehr verschieden und liegen zwischen 13,6 Proc. und geringen Bruchteilen von 1 pro mille. Die grösste Verlängerung pro Minute betrug 0,061 pro mille und wurde, wie die grösste Gesamtverlängerung, bei dem um 9 mm durchgebogenen Eisstücke beobachtet.

Die Plasticität des Eises zeigt also zwei voneinander abweichende Formen:

In Ebenen, die zur Krystallaxe senkrecht stehen, finden Verschiebungen statt, die man nach Mügge wohl als „Translationen" bezeichnen darf; das Ausweichen des Materiales erfolgt nur in der Kraftrichtung.

In Ebenen, welche die Krystallaxe enthalten, finden auch seitliche Ausweichungen des gedrückten Eises statt, wie die hier erwähnten Quetschungen zeigen. Die von Bianconi 1871 und F. Pfaff 1875 beschriebenen Erscheinungen, bei denen das Eis um Steine und Metallstücke, die in dasselbe eingepresst wurden, wulstförmige Erhebungen bildete, gehören hierher, da bei diesen Versuchen die Druckkräfte wahrscheinlich in der Richtung der Axe wirkten.

Probestücke aus Körnereis ergaben Resultate, welche den bei den Krystallen gewonnenen im ganzen parallel gehen.

So fand ich für einen aus mehreren grossen Krystallen bestehenden Eisstab ($a = 0{,}88$, $b = 2{,}2$, $l = 13{,}0$ cm) bei $-1{,}2$ bis $-1{,}8^0$ C.:

$$\mu_{60''} = 3{,}0 \,.\, 10^{10}, \quad \mu_{120''} = 5{,}8 \,.\, 10^{10}, \quad \mu_{600''} = 8{,}1 \,.\, 10^{10}.$$

Ein Stab aus Körnereis, das in einer Blechform gefroren

war (wobei die Axen der Körner aussen senkrecht zur Blechwand, innen ganz unregelmässig gerichtet waren), hatte die Abmessungen $a = 1{,}05$, $b = 1{,}97$, $l = 11{,}0$ cm. Bei $-2{,}6^0$ und einem Biegungsmoment von 1330 cmg pro cm² war:

$$\mu_{30''} = 2{,}7 \,.\, 10^{10}, \quad \mu_{240''} = 7{,}1 \,.\, 10^{10}, \quad \mu_{1800''} = 37 \,.\, 10^{10}.$$

Aus einer dicken Eiskruste, mit der ein eiserner Brunnentrog überzogen war, schnitt ich ein Stück von $a = 1{,}05$, $b = 1{,}55$, $l = 10{,}0$. Die Krystallkörner hatten etwa Haselnussgrösse und waren unregelmässig gelagert. Bei $-0{,}4$ bis $+0{,}2^0$ C. fand ich:

$$\mu_{15''} = 2{,}0 \,.\, 10^{10}, \quad \mu_{60''} = 4{,}8 \,.\, 10^{10}, \quad \mu_{120''} = 6{,}3 \,.\, 10^{10},$$
$$\mu_{1500''} = 14 \,.\, 10^{10} \text{ und } \mu_{3120''} = 20 \,.\, 10^{10}$$

(Biegungsmoment 1550 cmg pro cm²).

Diese drei Proben ergaben also recht gut übereinstimmende Werte von μ.

Da auf dem Grunde der Gletscher häufig eine mehrere Meter dicke Schicht von Eis vorhanden ist, das Grundmoränenmaterial, also feinen und groben Schutt eingebettet enthält und eine Art „Eiscement“ darstellt, so fertigte ich Probestücke an, bei denen Eisbruchstücke und grobkörniger Quarzsand zu nahezu gleichen Teilen gemengt und in eine kleine Blechform gebracht wurden. Durch kaltes Wasser wurden die Zwischenräume ausgefüllt und das ganze Gemenge in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Für ein Stück von $a = 1{,}2$, $b = 1{,}8$, $l = 2{,}7$ cm erhielt ich mit 5000 g Belastung zwischen 0^0 und $-0{,}5^0$:

$$\mu_{30''} = 2{,}0 \,.\, 10^{11}, \quad \mu_{60''} = 6{,}0 \,.\, 10^{11}, \quad \mu_{120''} = 12{,}5 \,.\, 10^{11},$$
$$\mu_{300''} = 60 \,.\, 10^{11} \text{ und } \mu_{1500''} = 155 \,.\, 10^{11}.$$

Ein zweites Stück mit $a = 1{,}4$, $b = 1{,}35$, $l = 7{,}1$ ergab bei der gleichen Temperatur und 2000 g Belastung $\mu_{30''} = 3{,}1 \,.\, 10^{11}$, $\mu_{300''} = 35 \,.\, 10^{11}$; bei 5000 g Belastung war $\mu_{30''} = 7 \,.\, 10^{11}$, $\mu_{120''} = 6{,}5 \,.\, 10^{11}$, es trat, nachdem die 5 kg gerade 4,5 Min. einwirkten, Bruch ein. Für dies Material war also der Coefficient der inneren Reibnng unter sonst gleichen Bedingungen etwa 10 mal so gross, als für reines Eis.

Mit besonderem Interesse zog ich noch „geschichtetes Eis“ in den Kreis meiner Beobachtungen, da man gegenwärtig von einzelnen Seiten versucht, die Bewegung der Gletscher

als das Resultat von Differenzialverschiebungen zu erklären, welche an den Grenzflächen der Eisschichten auftreten, aus denen sich seiner Entstehung gemäss das Gletschereis zusammensetzt. Ich presste in einem Eisenrohr von 6 cm Weite unter Anwendung eines grossen Hebebaumes Schnee zusammen; darauf gab ich eine feine Schicht Staub, dann nassen Schnee, dann wieder trockenen Schnee etc. Jede der einzelnen Schichten wurde für sich gepresst und wieder mit feinem Staub bez. einer Rostlage bedeckt und dadurch von den folgenden unterschieden. Das Ganze gab bei Anwendung eines Druckes von etwa 36 kg/cm² einen festen Eiscylinder, aus dem ich ein Probestück herausschnitt. Es hatte $a = 1,23$, $b = 2,17$, $l = 8,3$ cm und gab bei $-0,8$ bis $-2\,^{\circ}$C. und verschiedenen Belastungen folgende Werte von μ:

Belastung	1000	2000	3000	5000	6000	7000	8000 g
$\mu_{15''}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$0,6 \cdot 10^{11}$	$0,8 \cdot 10^{11}$	$0,9 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$4,9 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$5,5 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,8 \cdot 10^{11}$
$\mu_{300''}$	$5,3 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
$\mu_{6900''}$	—	$25 \cdot 10^{11}$	—	—	—	—	—
$\mu_{28000''}$	—	$120 \cdot 10^{11}$	—	—	—	—	—

Es fällt zunächst auf, dass bis zu Belastungen von 5000 g anfänglich der Wert von μ wesentlich kleiner ist, als nach einiger Dauer der Zwangswirkung, während bei grösseren Anstrengungen μ fast denselben Wert durchaus behält. Der Grund dafür ist der, dass bis zu 5000 g Belastung jedesmal vor der Vermehrung des Gewichtes erst die Abspannung verfolgt wurde, welche bei Fortnahme der Kraft eintrat. Von 5000 g an wurde dies unterlassen; es wurde das Zuggewicht ohne weiteres durch Hinzufügen neuer Lasten vergrössert und da zeigt sich in einigen Fällen unmittelbar nach dem Auflegen neuer Gewichte sogar eine Zunahme des Reibungscoefficienten, die dann bald wieder verschwindet und, da die Belastung schon ziemlich bedeutend ist, durch eine Abnahme desselben ersetzt wird.[1]) Nachdem 8000 g $8\,^1/_4$ Min. eingewirkt hatten, wurde der Stab während der Nacht mit 2000 g

1) Die gleiche Beobachtung wurde auch bei Eiskrystallen gemacht.

belastet. Es trat zunächst eine Abspannung ein, dann erst kam die Wirkung der 2000 g allein zur Geltung; deshalb war auch die anfängliche Durchbiegung verhältnismässig klein und daher der Wert von μ für 6900″ ziemlich gross. Bis zum folgenden Morgen ergab sich der Wert μ für 28000″. Bei der Temperatur — 6,8° wurde zunächst wieder die Belastung auf 8000 g erhöht, dann auf 8700 und 9700. Die Ergebnisse für die verschiedenen Temperaturen weichen nur sehr wenig voneinander ab; besonders wenn man die, der Beanspruchung mit 8000 g vorhergehende verschiedenartige Anstrengung in beiden Fällen in Betracht zieht, findet man die Unterschiede gering.

Es war bei — 6,8° C.:

Belastung	8000	8700	9700 g
$\mu_{15''}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$0,8 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{11}$
$\mu_{300''}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
$\mu_{1800''}$	—	—	$2,2 \cdot 10^{11}$ (— 4°)
$\mu_{1320''}$	—	—	$2,2 \cdot 10^{11}$
$\mu_{6760''}$	—	—	$1,7 \cdot 10^{11}$ (— 0,2°)

Bei der Maximalbelastung von 9700 g findet sich also wie für Eiskrystalle eine Abnahme des Reibungscoefficienten mit der Dauer der Belastung. Das Probestück war schliesslich um 24 mm durchgebogen, ohne dass Bruch erfolgte. Die maximale Verschiebungsgeschwindigkeit war am Ende des Versuches 0,0004 cm/sec. Die biegende Kraft, welche in Richtung der Schichtflächen wirkte, brachte also keine Verschiebung längs dieser Flächen hervor, die grösser gewesen wäre, als die in den übrigen Teilen des Probestückes, das bei 9 kg Druck auf den cm² der gedrückten Eispartie ein Biegungsmoment von 7500 cmg pro cm² über $2^1/_2$ Stunden lang ertrug.

Da der Druck, unter dem der oben benutzte Eiscylinder entstand, ziemlich bedeutend war, so stellte ich einen zweiten her, bei welchem die Schichten dünner waren, aus Eisfragmenten, trockenem und feuchtem Schnee bestanden und durch Lagen von feinem Sand und (fast in der Mitte) durch eine Lage groben Sand, dessen bis zu 2 mm Durchmesser haltende Körner dicht bei einander lagen, getrennt waren. Der Druck

betrug ungefähr 20 kg/cm². Ein Probestück von $a = 1,23$, $b = 1,85$, $l = 5,9$ cm wurde mit 2000, 5000 und 7000 g bei $+ 1,6^0$ C. belastet und gab für μ die folgenden Werte:

Belastung	2000	5000	7000 g
$\mu_{30''}$	$1,2 . 10^{11}$	$1,5 . 10^{11}$	$2,8 . 10^{10}$
$\mu_{60''}$	$2,4 . 10^{11}$	$0,6 . 10^{11}$	$3,4 . 10^{10}$
$\mu_{120''}$	$2,4 . 10^{11}$	$1,3 . 10^{11}$	—
$\mu_{300''}$	$3,0 . 10^{11}$	$1,2 . 10^{11}$	—

Nach 2 Min. langer Einwirkung der 7000 g trat Bruch ein an der Stelle, wo der grobe Sand eingebacken war. Die Verschiebungsgeschwindigkeit beim Bruch war $s = 0,00006$ cm/sec, die Gesamtdurchbiegung in 20 Minuten 0,4 mm.

Ein anderes Stück desselben Presscylinders trug bei $+ 1^0$ und $a = 1,3$, $b = 1,7$, $l = 6,0$ cm in der Mitte 4000 g, brach aber, ebenfalls an der Stelle mit grobem Sand, bei Belastung mit 5000 g.

Das Ergebnis dieser Versuche mit geschichtetem Eise ist also: Nur wenn grober Sand die Schichten trennt, tritt längs der Trennungsfläche eine leichtere Verschiebbarkeit auf, als in benachbarten Partien. Feiner Sand und Staub beeinträchtigen die innere Reibung in dem Sinne einer Vergrösserung, denn während für reines Eis bei kurzer Zwangsdauer $\mu = 2,7 . 10^{10}$ wird, ist für solch geschichtetes Eis $\mu = 1,2 . 10^{11}$.

Für alle untersuchten Eisproben ist übereinstimmend gefunden worden:

1. Bei mässiger Belastung wächst der Coefficient der inneren Reibung mit der Dauer des Zwanges und zwar nach 5 Min. langer Dauer ungefähr proportional mit der Zeit, während für kürzere Dauer der Beanspruchung die Zunahme von μ durch ein verwickelteres Gesetz geregelt erscheint.

2. Bei grossen Belastungen, die der Bruchgrenze nahe kommen, nimmt der Reibungscoefficient mit der Dauer des Zwanges ab.

Bezeichnet also s die in der Zeit $t - t_1$ Sec. erzeugte Verschiebung und entsprechend ds/dt die Verschiebungsgeschwindigkeit, so gilt für mässige Belastungen

$$ds/dt = c/t,$$

demnach

$$s = c . \int_{t_1}^{t} \frac{dt}{t} = c . \log \frac{t}{t_1},$$

wobei c eine von der Belastung, den Abmessungen des Probestückes und von t_1 abhängige Grösse ist.

Für grosse Belastungen wird in erster Annäherung (vgl. Fig. 1)

$$s = a + b \,.\, t^2,$$

a ist dabei die elastische Ausweichung und wie b durch die Belastung und Grössenverhältnisse des Eisstückes bestimmt. Eingehendere Untersuchungen, die ich vorläufig nicht durchführen konnte, liefern wahrscheinlich in der letzteren Gleichung für t einen Exponenten, der zwischen 1 und 2, aber näher an 2 liegt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Werte von μ ist innerhalb des engen Intervalles von 0° bis zu − 6,8° nicht hervorgetreten.

Um zu entscheiden, ob ein öfteres Hin- und Herbiegen eines Eisenstückes eine leichtere Beweglichkeit in demselben herbeiführt, habe ich einen Krystall von $a = 1,2$, $b = 2,45$, $l = 16$ cm bei Temperaturen zwischen + 0,4 und − 4,6° mehrmals in entgegengesetzten Richtungen mit 1000 g belastet. (Biegungsmoment 1360 cmg). Die Axe war parallel b. Ich fand:

	$\mu_{15''}$	$\mu_{60''}$	$\mu_{120''}$	$\mu_{300''}$	μ	Temp.
I. Lage	$1,0 \,.\, 10^{10}$	$2,0 \,.\, 10^{10}$	$2,5 \,.\, 10^{10}$	$3,3 \,.\, 10^{10}$	(3600″) $1,0 \,.\, 10^{11}$	0°
umgekehrt	$1,2 \,.\, 10^{10}$	$1,4 \,.\, 10^{10}$	$2,2 \,.\, 10^{10}$	$3,7 \,.\, 10^{10}$	(10800″) $1,0 \,.\, 10^{11}$	+ 0,4°
I. Lage	$1,3 \,.\, 10^{10}$	$1,8 \,.\, 10^{10}$	$2,3 \,.\, 10^{10}$	$3,5 \,.\, 10^{10}$	(50400″) $2,7 \,.\, 10^{11}$	− 4,6° bis − 1°
umgekehrt	$0,9 \,.\, 10^{10}$	$1,5 \,.\, 10^{10}$	$2,7 \,.\, 10^{10}$	$4,9 \,.\, 10^{10}$	(9000″) $2,2 \,.\, 10^{11}$	− 4,6° bis − 3°

Demnach glaube ich nicht annehmen zu dürfen, dass ein wiederholtes Hin- und Herbiegen die Verschiebbarkeit der Eismolecüle erleichtert.

Die Bestimmung des Elasticitätsmoduls ist natürlich in erster Linie von der Genauigkeit abhängig, mit welcher die erste elastische Ausweichung der Eisstücke abgelesen werden kann. Da man ohne Gehilfen nicht in dem Augenblick, in welchem die Gewichte zu wirken beginnen, auch am Fernrohr ablesen kann, so wird bei grösseren Durchbiegungen, denen auch rasche bleibende Deformationen folgen, in der Regel ein

zu grosser Betrag an der Scala abgelesen; bei kleinen Biegungen aber fallen die Ablesefehler, die das Abschätzen von Millimetern auf der in Centimeter geteilten Scala verursacht, stark in's Gewicht. Dazu kommt, dass der Elasticitätsmodul aus den Beobachtungen auf zwei verschiedene Weisen berechnet werden kann. Die Eisstücke sind nämlich während der Versuche an die Holzstützen, auf denen sie liegen, angefroren. Man kann also ihre Befestigungsart so auffassen, als ob sie an beiden Enden eingeklemmt wären; dann ist der Elasticitätsmodul

$$E = \frac{1}{16} \cdot \frac{l^3}{a^3 b} \cdot \frac{P}{s} \cdot$$

Weil aber die Berührung zwischen Eis und Holz fast nur längs einer Geraden stattfand und die obersten, fast immer um 1 cm von den Hölzchen entfernten Eispartien frei beweglich waren, so entschied ich mich für die andere Formel

$$E = \frac{1}{4} \cdot \frac{l^3}{a^3 b} \cdot \frac{P}{s},$$

die für den Fall gilt, dass die Stäbe an den beiden Enden frei aufliegen. Ich erhalte dann die folgenden Zahlen für E, die als „wahrscheinliche" Werte aus den Beobachtungen an mehreren Probestücken anzusehen sind.

Temperatur	Lage der Hauptaxe	Zahl der Messungen	Elasticicitätsmodul $cm^{-1}\,g\,sec^{-2}$	Elasticicitätsmodul kg/cm^2
0° bis − 1°	∥ l	38	$(1{,}82 \pm 0{,}1) \cdot 10^{10}$	18 200
− 2 „ − 5	∥ l	7	$(5{,}9 \pm 0{,}5) \cdot 10^{9}$	5 900
0 „ − 1	∥ b	22	$(3{,}83 \pm 0{,}22) \cdot 10^{10}$	38 300
− 1 „ − 5	∥ b	13	$(4{,}18 \pm 0{,}23) \cdot 10^{10}$	41 800
− 1 „ − 5	∥ a	21	$(2{,}54 \pm 0{,}19) \cdot 10^{10}$	25 400
− 1 „ − 3	Grosse Körner	14	$(2{,}85 \pm 0{,}12) \cdot 10^{10}$	28 500
0 „ − 3	Kleine Körner	15	$(2{,}26 \pm 0{,}16) \cdot 10^{10}$	22 600
− 0,5°	Eiscement	3	$(3{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{10}$	30 000
− 2°	Geschichtetes Eis (33 Atm.)	4	$(1{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{10}$	15 000
0° bis − 0,2°	Geschichtetes Eis (20 Atm.)	2	$(4{,}9 \pm 0{,}4) \cdot 10^{9}$	4 900

Reusch fand mit Hülfe tönender Eisplatten den Elasticitätsmodul des Eises zu 23 632 kg/cm². Wahrscheinlich war bei seinen Experimenten die Hauptaxe senkrecht zur Plattenebene, also parallel a nach der hier gebrauchten Bezeichnungsweise;

der Wert 25400 kg/cm² stimmt demnach befriedigend mit dem von Reusch überein.

Auch bei den Mittelwerten dieser Tabelle zeigt sich ein auffallender Unterschied für den Elasticitätsmodul je nach der Lage der Krystallaxe; auch hier ist, wie bei den früheren Angaben, der Modul für eine senkrecht zur Richtung der Hauptaxe wirkende Kraft am kleinsten, wenn die Axe gleichzeitig in Richtung der Verbindungslinie der Stützpunke liegt; dagegen ergiebt sich der grösste Wert für E, wenn die Axe zu dieser Verbindungslinie und auch zur Kraftrichtung senkrecht ist. Für eine in Richtung der Axe wirkende Kraft nimmt E einen mittleren Wert an. Als Mittelwert von je 20 Beobachtungen in den drei Richtungen ergiebt sich $E = (2,76 \pm 0,17) . 10^{10}$, was wohl als wahrscheinlicher Wert von E für beliebiges Eis angenommen werden kann, denn auch für Körnereis findet sich fast der gleiche Betrag.

Damit ein Vergleich zwischen dem Verhalten des Eises und dem von anderen, in gleicher Weise beanspruchten Materialien ermöglicht würde, habe ich gewalztes und gegossenes Zinn ebenfalls untersucht, indem ich Streifen dieses Metalles zwischen zwei um 6 cm voneinander entfernte Eisenplattenpaare fest einklemmte und in der Mitte belastete. Der Apparat war im übrigen derselbe, wie der für Eis. Es ergaben sich für ein Band aus gewalztem Zinn, das in dem zu untersuchenden Teile $a = 0,10$, $b = 1,20$, $l = 6,00$ cm hatte, folgende Werte von μ:

Belastung	500	1000	5000	9700	20900 g
$\mu_{15''}$	$3,3 . 10^{10}$	$1,8 . 10^{10}$	$1,8 . 10^{11}$	—	$6,0 . 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$0,6 . 10^{11}$	$1,0 . 10^{11}$	$2,0 . 10^{11}$	$2,0 . 10^{12}$	$5,9 . 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$1,2 . 10^{11}$	$2,1 . 10^{11}$	$3,9 . 10^{11}$	$4,4 . 10^{12}$	—
$\mu_{300''}$	$3,5 . 10^{11}$	—	—	(1980'') $3,2 . 10^{12}$	—
				(42200'') $6,0 . 10^{12}$	
				(23100'') $4,2 . 10^{13}$	

Nach den Versuchen mit 500 und 1000 g wurde die Abspannung beobachtet, welche ganz denselben Verlauf wie für Eis nahm. Bei Neubelastung des Zinnbandes war jedesmal die Verschiebung anfänglich gross und nahm ziemlich schnell an Grösse ab. Die grösseren Belastungen wurden dadurch erzielt, dass eine beständige Vermehrung der Gewichte (ohne

dazwischen stattfindende Fortnahme der Belastung) vorgenommen wurde. Man beobachtet dieselbe Erscheinung wie beim Eis, nämlich dass bei wachsender Belastung zunächst eine Zunahme der inneren Reibung eintritt.

Ein zweites Band ($a = 0,1$, $b = 0,9$, $l = 6$ cm) aus demselben Stücke gewalzten Zinns lieferte folgende Zahlenreihe für μ bei grossen Belastungen, die durch beständige Vermehrung der Gewichte (ohne dazwischen eintretende Abspannung) erzielt wurden.

Belastung	15000	17000	19000	20000	21000 g
$\mu_{30''}$	$1,2 . 10^{12}$	$1,2 . 10^{12}$	$4,3 . 10^{12}$	$7,0 . 10^{11}$	$7,5 . 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,1 . 10^{12}$	$1,4 . 10^{12}$	$4,5 . 10^{11}$	$7,5 . 10^{11}$	$8,0 . 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$1,8 . 10^{12}$	—	$6,5 . 10^{11}$	$9,5 . 10^{11}$	$10,5 . 10^{11}$

Für gegossenes Zinn mit $a = 0,17$, $b = 0,70$, $l = 6,0$ cm erhielt ich:

Belastung	1000	5000	7000	11500	13500	15500 g
$\mu_{30''}$	$5,5 . 10^{11}$	$3,6 . 10^{11}$	$7,0 . 10^{12}$	$2,8 . 10^{12}$	$2,7 . 10^{12}$	$9,0 . 10^{11}$
$\mu_{60''}$	$1,5 . 10^{12}$	$1,9 . 10^{12}$	$1,6 . 10^{12}$	$3,0 . 10^{12}$	$3,1 . 10^{12}$	$9,4 . 10^{11}$
$\mu_{120''}$	$2,2 . 10^{12}$	$3,2 . 10^{12}$	$3,1 . 10^{12}$	$4,5 . 10^{12}$	$3,9 . 10^{12}$	$1,0 . 10^{12}$
$\mu_{300''}$	—	$3,7 . 10^{12}$	$5,0 . 10^{12}$	$5,2 . 10^{12}$	$4,5 . 10^{12}$	—
$\mu_{2400''}$	—	—	$1,6 . 10^{13}$	—	—	—
$\mu_{11340''}$	—	—	$7,4 . 10^{13}$	—	—	—

Die drei Probestücke von Zinn sind bei den angeführten Höchstbelastungen gerissen; erst ganz unmittelbar vor dem Zerreissen nahm die Verschiebung des Scalenbildes im Fernrohr grössere Geschwindigkeiten an, als vorher. Dieselben sind die directe Folge der beim Zerreissen eintretenden starken Längenänderung des Materiales. Bis auf das Verhalten bei grossen Belastungen ist der Verlauf der Deformation für Zinn und Eis fast derselbe. Auch für Zinn erhält man bei der Biegung anfangs eine starke Ausweichung, die bei der kurz nachher erfolgenden Abspannung fast vollständig verschwindet und angenähert dem Hooke'schen Gesetz folgt; (daraus fand ich den Elasticitätsmodul für gewalztes Zinn zu $4,1 . 10^{11}$ absoluten Einheiten oder 4100 kg/mm², für gegossenes Zinn $E = 1,7 . 10^{11}$ absoluten Einheiten oder 1700 kg/mm²), auch hier ist die nichtelastische Formänderung anfänglich gross und nimmt dann (rascher als bei Eis) ab.

Diese Uebereinstimmung lässt auch vermuten, dass die Analogie im Verhalten der zwei Materialien gegen deformirende Kräfte noch weiter geht, insbesondere, dass das Verhältnis zwischen Dilatation und Quercontraction für Eis einen ähnlichen Wert wie für Zinn und die anderen Metalle annimmt. Zur Bestimmung desselben wollte ich den Torsionsmodul des Eises ermitteln; doch verhinderte der Eintritt milder Witterung die Durchführung dieser Experimente ebenso, wie dadurch die genauere Untersuchung der bei den Biegungen und Quetschungen auftretenden Maassänderungen der Probestücke vereitelt wurde. Dafür konnte ich einige Versuche anschliessen, aus denen die Abhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit des Eises vom Druck für 0° C. gefunden wurde. Ein auf eine Länge von 25 cm cylindrisches, 6 cm weites, oben und unten offenes Eisenrohr, das durch einen conischen Anschluss (2 cm lang) auf eine Weite von 4,5 cm übergeführt ist, wurde unten verschlossen, mit luftfreiem Wasser zum grossen Teil gefüllt und dieses in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Ein eiserner Stempel, der im weiten Teile des Rohres, gut eingepasst, beweglich ist, wurde mit Hülfe eines grossen Hebels, an dessen langem Arme Gewichte bis zu $87\frac{1}{2}$ kg angehängt werden konnten, fest auf das Eis gedrückt, sodass dieses nach Entfernung des Rohrverschlusses aus dem weiten Rohr allmählich in das engere befördert und zum Ausfliessen veranlasst wurde. Da die Ausflussmenge der Strecke proportional ist, um welche der Stempel in das Rohr einsinkt, brauchte nur diese mit Hülfe von Marken bestimmt zu werden.

Der ganze Apparat war ziemlich primitiv eingerichtet; insbesondere war das Verhältnis der Hebelarme nicht unveränderlich, da ein grosser Eisenbügel, der das Unterlagebrett des Pressrohres umfasste und dem Hebelarm als Widerlager und Drehpunkt diente, während des Sinkens des Stempels seine Lage etwas änderte. Da aber für jede einzelne Beobachtung das Verhältnis der Hebelarme eigens bestimmt wurde, so haftet den im Folgenden angegebenen Drucken wohl kaum ein Fehler von mehr als 2 Proc. an.

Während der Pressungen war das Eisenrohr mit reinem Schnee umgeben, dessen Temperaturen abgelesen wurden. Beim ersten Versuch erhielt ich folgendes Ergebnis:

Zeit		Druck kg/cm	Einsenkung des Stempels cm/sec	Temp.
17. II. 02	5^h 6 bis 5^h 21 p.	33,2	0,00856	0°
	5 24 „ 5 30	47,8	0,0310	0
	5 30 „ 5 36	34,3	0,00400	0
	5 36 „ 5 41	36,5	0,00667	0
	5 41 „ 5 46	38,9	0,0127	0
	5 47 „ 5 49	48,6	0,0483	0
	5 49 „ 5 52	50,8	0,0556	0
	5 52 „ 5 55	52,5	0,0655	0

Die Ausflussgeschwindigkeit nimmt mit wachsendem Drucke sehr rasch zu. Die Gestalt der Curve, welche die Drucke als Abscissen die Ausflussgeschwindigkeiten als Ordinaten hat, ist dieselbe, wie diejenige der Linie, welche die von Hrn. G. Tammann[1]) für tiefere Temperaturen gewonnenen Werte liefern.

Ein zweiter Versuch, vom 19. Februar 1902, gab folgende Resultate:

Zeit	Druck kg/cm²	Einsenkung des Stempels cm/sec	Temp.
1^h 57 bis 2^h 34 p.	45,4	0,00009	– 0,8°
2 36 „ 3 12	44,0	0,00002	– 0,8
3 15 „ 3 42	76,0	0,000074	– 0,6
3 42 „ 3 49	82,5	0,000880	– 0,6
3 52 „ 4 35	48,6	0,000075	– 0,6
4 41 „ 4 49	66,7	0,00165	– 0,6
4 53 „ 4 58	48,2	0,00167	– 0,6
5 04 „ 5 14	39,8	0,00195	– 0,6
5 15 „ 5 24	32,8	0,000410	– 0,6
5 25 „ 5 29	48,0	0,00505	– 0,5
5^h 30 p. bis 20./II. 7^h 50 a.	2,3	0,000041	0
7^h 50 a. bis 10^h 50 a.	2,3	0,000060	0

Diese Tabelle zeigt, dass wenn das Fliessen des Eises einmal durch hohen Druck eingeleitet ist, ein wesentlich geringerer Druck genügt, um die erzielte Ausflussgeschwindigkeit beizubehalten. Bei unveränderlichem Druck wächst also die Ausflussgeschwindigkeit mit der Zeit.

Dies bestätigt ein dritter Versuch, dem die folgende Zahlenreihe zukommt:

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 7. p. 198 f. 1902.

Zeit	Druck kg/cm²	Einsenkung des Stempels cm/sec	Temp.
9h 30 a. bis 1h 03 p.	28,6	0	0°
1 05 p. „ 1 10 p.	40,8	0,000013	0
1 10 „ 1 30	40,8	0,000016	0
1 33 „ 2 17	29,8	0,000015	0
2 18 „ 2 33	41,2	0,000222	0
2 33 „ 2 53	41,2	0,000442	0
2 53 „ 3 03	41,2	0,000588	0
3 09 „ 3 51	31,7	0,000215	0
3 51 „ 4 01	31,7	0,000434	0
4 03 „ 4 04	42,0	0,00733	0
4 08 „ 4 09	42,0	0,00717	0

Das Anwachsen der Ausflussgeschwindigkeit mit der Zeit entspricht ganz der starken Zunahme, welche die Deformation eines durch eine grosse Kraft gebogenen Eiskrystalles mit der Dauer der Krafteinwirkung erfährt. Während jedoch die bei dieser Deformation im Eiskrystall auftretenden Umlagerungen nicht leicht zu verfolgen sind, kann an den Pressstücken sehr deutlich wahrgenommen werden, dass die durch den Gefrierprocess erzeugten, radial gerichteten Eiskrystalle während des Pressens zerbrechen und eine aus kleinen Körnern bestehende Eisbreccie liefern. Diese Umwandlung des Gefüges zeigt die Fig. 3, welche eine photographische Abbildung der Meridianebene des Pressstückes der obigen dritten Versuchsreihe ist. Man sieht wie von der Stelle der Einschnürung an nicht nur in der Axe, sondern auch gegen die Mantelfläche des Eiskernes bloss kleinkörniges Gefüge auftritt, während der nichtdeformirte Cylinder noch die radial gerichteten grossen Krystalle erkennen lässt.



Fig. 3.

Bei langsamen Durchwirkungen ist das Ausflussstück compact, ohne Risse und zeigt in einer zu seiner Axe senkrechten Bruchfläche an der Peripherie einen Ring von festerem Zusammenhang, als ihn das Innere des Eiskernes besitzt. Derselbe scheint mir die Zone abzugrenzen, in welcher während des Pressprocesses die stärksten Veränderungen im Gefüge der Eiskörner vorkommen. Bevorzugte Richtungen der Krystallaxen in diesem Ringe konnte ich ebensowenig feststellen, wie bevorzugte Ausdehnungen der Körner. Es tritt beim Pressen wahrscheinlich eine teilweise Schmelzung ein und die einzelnen Körner werden deshalb nicht in ähnlicher Weise deformirt, wie der ganze Eiscylinder. Erfolgt die Pressung mit grossen Drucken, so hat das Ausflussstück viel Risse, deren Ebenen fast senkrecht zur Axe stehen; das während des Pressens entstehende Schmelzwasser kann wegen des raschen Verlaufes des Druckvorganges nicht wieder gefrieren.

Damit die Deformation eintreten konnte, war ein gewisser Druck aufzuwenden, den ich den Deformationsdruck nennen will. Es ist leicht einzusehen, dass derselbe um so grösser sein muss, je kleiner der Ausflussquerschnitt im Verhältnis zum Einströmungsquerschnitt ist. Bei Experimenten, die ich im März 1901 mittels einer hydraulischen Presse in kleinerem Stile ausführte, musste ich, um messbare Ausflussmengen zu erhalten, Drucke von 345, 230 und 100 kg/cm^2 anwenden; die Querschnittsänderungen waren 9:1 bez. 6,3:1 bez. 3,1:1. Im vorliegenden Falle betrug die Querschnittsänderung 1,67:1 und der Deformationsdruck ungefähr 30 kg/cm^2. Bei den Experimenten von Tammann war die Querschnittsänderung 14:1, der Deformationsdruck ungefähr 500 kg/cm^2. Es ergiebt sich also, dass dieser Druck der Querschnittsänderung annähernd proportional ist.

Was nun die Verwendbarkeit der hier mitgeteilten Beobachtungsergebnisse für die Erklärung der Erscheinungen bei den Gletschern anlangt, so ist dieselbe meines Erachtens nach zwei Richtungen vorhanden. Erstens wird der Coefficient der inneren Reibung bei solchen Gletschern, die wie der Hintereisferner eine langsame und für lange Zeiträume ziemlich gleichmässige Bewegung ausführen, viel grösser, als die hier ermittelten Zahlen anzunehmen sein. Da, wie die Experimente

ergeben, der Reibungscoefficient proportional der Dauer der Beanspruchung wächst, so würde unter der Annahme, dass eine Eisplatte, die senkrecht zur Gletscheraxe ist, ein Jahr lang unter dem Einflusse der nämlichen deformirenden Kräfte steht, der für geschichtetes Eis gefundene Wert $\mu_{28000''} = 1{,}2 . 10^{18}$ in $1{,}3 . 10^{16}$ übergehen und der für Eiscement bestimmte Wert $\mu_{1500''} = 1{,}55 . 10^{13}$ würde auf $3{,}0 . 10^{17}$ anwachsen. Mit Hülfe der beiden Zahlen könnte der Reibungscoefficient zwischen Eis und Fels in die Grenzen 0,2 und 4,8 eingeschlossen und damit der Wirklichkeit näher gerückt werden. Da der Wert von μ wohl nicht genau proportional der Zeit, sondern langsamer als diese zunimmt, so dürften die für den langsam bewegten Gletscher geltenden Beträge von μ als zwischen 10^{16} und 10^{17} gelegen angenommen werden.

Zweitens können die bei der Bestimmung der Ausflussgeschwindigkeiten gewonnenen Erfahrungen zur Klarstellung des Mechanismus so ausserordentlicher Vorstösse verwendet werden, wie sie z. B. der Vernagtferner in periodischen Zwischenräumen ausführt. Der jüngste dieser Vorstösse vollzieht sich seit 1897 und wird genau durch Messungen der Eisgeschwindigkeiten etc. verfolgt. Von 1898—99 war die Geschwindigkeit in einem Profile 17 mal so gross, als an derselben Stelle von 1889—90; dabei war die Höhe der Gletscheroberfläche für beide Jahrgänge in diesem Querschnitte fast dieselbe. Das Eis hat, nachdem der Druck beim Uebergang aus der weiten Firnmulde in den engen Abflussgraben hinreichend gross war, um die notwendige Deformation herbeizuführen, unter der fortgesetzten Einwirkung dieses Druckes eine rasch bis zu 280 m/Jahr anwachsende Geschwindigkeit erhalten und diese behält es seit 1899 fast in demselben Betrage bei, trotzdem wegen der ins Thal hinausgeschobenen Eismassen der Druck im Firnbecken inzwischen abgenommen haben muss. Erst wenn der Druck bedeutend reducirt ist, wird sich die Geschwindigkeit der vorgeschobenen Gletscherzunge wieder wesentlich verringern und die turbulente Eisbewegung durch eine ruhige Strömung abgelöst werden.

Ansbach (Gymnasium), März 1902.

(Eingegangen 27. März 1902.)

12. *Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten;* von *E. Hagen und H. Rubens.*

(Erste Abhandlung.)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die vorliegende Untersuchung[1]) über die *Absorption* von Strahlen verschiedener Wellenlänge in dünnen Metallschichten steht in naher Beziehung zu unseren über das *Reflexionsvermögen* einiger Metalle handelnden Arbeiten.[2]) Sie wurde aus zwei Gründen unternommen. Einerseits kann nämlich die Untersuchung der Lichtabsorption in den Metallen eines der wichtigsten Mittel zur Prüfung der elektromagnetischen Lichttheorie Maxwell's liefern, denn nach dieser Hypothese wird die *Absorptionsconstante*[3]) a für unendlich lange Wellen *proportional dem elektrischen Leitungsvermögen* des betreffenden Metalles. Andererseits fordert die Theorie, dass das Reflexionsvermögen stark absorbirender Medien ausser von dem Brechungsexponenten auch von dem Absorptionsvermögen des Körpers für die betreffende Wellenlänge abhängen muss. Es war daher zu vermuten, dass sich zwischen den genannten Grössen bei der experimentellen Untersuchung gewisse Beziehungen ergeben würden, die es gestatten, über den Verlauf der Dispersion der Metalle, die bisher nur für *sichtbare* Strahlen bekannt war, auch für den *ultraroten* und *ultravioletten* Teil des Spectrums Schlüsse zu ziehen.

Zur Ermittelung der für die Grösse der Absorption charakteristischen Constanten haben wir, ebenso wie bei unseren Arbeiten über das Reflexionsvermögen der Metalle,

1) Eine kurze Mitteilung der Ergebnisse dieser Arbeit ist in den Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 4. p. 55. 1902 abgedruckt.

2) E. Hagen u. H. Rubens, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 143. 1898; Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 165. 1901; Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. p. 293. 1899 u. 22. p. 42. 1902; Ann. d. Phys. 1. p. 352. 1900 u. 8. p. 1. 1902.

3) Definition vgl. p. 433.

den directen Weg eingeschlagen, d. h. wir haben diese Grösse nicht aus dem Hauptazimut und dem Haupteinfallswinkel unter Benutzung einer metalloptischen Theorie berechnet, sondern unmittelbar durch Intensitätsmessungen bestimmt. Die letzteren wurden stets bei angenähert senkrechter Incidenz ausgeführt, sodass die Abhängigkeit der Absorptionsconstanten von dem Incidenzwinkel hierbei nicht in die Erscheinung tritt.

Definition der Grössen a und g.

Als „Absorptionsconstante" a soll der reciproke Wert derjenigen Weglänge, gemessen in μ, verstanden werden, welche erforderlich ist, um den *eindringenden* Strahl auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Intensität zu schwächen. Bezeichnet also d die Dicke einer Schicht (in μ gemessen), J die eindringende, i die durchgelassene Intensität, so ist

$$\frac{i}{J} = 10^{-ad} \quad \text{und} \quad a = \frac{1}{d}\log\frac{J}{i}.$$

Die hier als Absorptionsconstante a bezeichnete Grösse nennt Bunsen den Extinctionscoefficienten. Wir haben diese Bezeichnung nicht beibehalten, da in der Metalloptik unter dem Extinctionscoefficienten nach dem Vorgang von Beer und Eisenlohr diejenige Grösse verstanden wird, welche aus der Constante a durch Multiplication mit $\lambda/4\pi\mathfrak{M}$ ($\mathfrak{M}$ gleich Modul des natürlichen Logarithmensystems) hervorgeht. Diese Grösse (von Wernicke mit dem Buchstaben g, von Voigt und seinen Schülern mit $n\varkappa$ bezeichnet) nennen wir in Uebereinstimmung mit den älteren Metalloptikern den „Extinctionscoefficienten" und setzen demgemäss:

$$g = \frac{a\lambda}{4\pi\mathfrak{M}}.$$

Aeltere Beobachtungen.

Directe Messungen der Absorptionsconstanten a liegen bisher nur in geringer Zahl vor. Der Grund hierfür ist zweifellos in der Schwierigkeit zu suchen, welche die Bestimmung der Schichtdicken und die Eliminirung des durch Reflexion bedingten Lichtverlustes bietet. Von den hier in Betracht kommenden Untersuchungen ist in erster Linie die vortreffliche

Arbeit von Hrn. Wernicke[1]) über die Bestimmung der Constanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber zu nennen. Hr. Wernicke ermittelte die Grössen a und g für durchsichtige Silberschichten, welche auf chemischem Wege auf Glasplatten niedergeschlagen waren, indem er mit Hülfe eines Vierordt'schen Doppelspaltes das Durchlässigkeitsverhältnis zweier verschieden dicker, auf *derselben* Platte niedergeschlagener Metallschichten photometrisch miteinander verglich. Nimmt man an, dass beide Schichten gleichviel reflectiren, und bezeichnet b das Intensitätsverhältnis der durch die beiden Spiegel hindurch gegangenen Strahlen, d_1 und d_2 die Dicken der beiden Schichten, so ist

$$a = \frac{1}{d_1 - d_2} \cdot \log b.$$

Die Dicke der Silberschichten bestimmte Hr. Wernicke durch Ueberführung derselben in Jodsilber und Beobachtung der Interferenzstreifen, welche im Spectrum des senkrecht von der Jodsilberschicht reflectirten Lichtes auftreten. Aus der Wellenlänge und der Ordnungszahl des Talbot'schen Streifens, sowie den in einer früheren Arbeit[2]) ermittelten Brechungsexponenten des Jodsilbers berechnete Hr. Wernicke dann zunächst die Dicke der Jodsilberschicht und aus dieser unter Benutzung des Dichteverhältnisses und des Atomgewichtes des Silbers und Jodsilbers die Dicke der ursprünglichen Silberschicht. Auf diese Weise hat Hr. Wernicke für fünf Spiegelpaare, deren Dickendifferenz zwischen 5 und 15 $\mu\mu$ variirte, die Grössen a und g für eine Reihe von Wellenlängen des *sichtbaren* Spectrums gemessen. Die Dicke seiner Silberspiegel selbst lag zwischen 70 und 110 $\mu\mu$. Hr. Wernicke betont ausdrücklich, dass man hinsichtlich der für die Versuche zu benutzenden Spiegeldicken nicht unter einen gewissen Grenzwert gehen darf, da anderenfalls die Phasenänderung des Lichtes und das Reflexionsvermögen nicht den normalen, für dicke Spiegel gültigen Wert aufweisen. Die für die verschiedenen Paare von Silberspiegeln im sichtbaren Teil des Spectrums ermittelten Werte von a lagen zwischen 27,6 und 32,9. Innerhalb dieses Spectral-

---

1) W. Wernicke, Poggend. Ann. Ergbd. 8. p. 65. 1878.

2) W. Wernicke, Pogg. Ann.. 155. p. 87. 1875.

gebietes erwies sich die Grösse *a* als von der Wellenlänge unabhängig.

Versuche zur Bestimmung der Lichtabsorption in dünnen Metallschichten sind ferner von den Herren W. Wien[1]) und W. Rathenau[2]) ausgeführt worden.

Hrn. Wien's Versuche beschränken sich auf bolometrische Absorptionsmessungen *einzelner* Silber-, Gold- und Platinschichten; die reflectirte Strahlung wurde durch besondere Versuche ermittelt, die Dicke der Schichten durch Wägung bestimmt. Als Strahlungsquelle diente die leuchtende oder nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners. Es ist infolge davon leider nicht möglich anzugeben, für welche Wellenlänge die von Hrn. Wien erhaltenen Absorptionswerte gelten. Eine Vergleichung derselben mit den Ergebnissen anderer Beobachter und der Berechnung ist deshalb nicht möglich.

Die Rathenau'sche Arbeit geht insofern über die oben erwähnten Versuche des Hrn. Wernicke hinaus, als er fünf Metalle, nämlich Gold, Silber, Platin, Eisen und Nickel in den Kreis seiner Beobachtung zog. Er benutzte dabei im wesentlichen die Wernicke'sche Methode der photometrischen Vergleichung der Lichtdurchlässigkeit von *Spiegelpaaren*, bestimmte jedoch die *Dickendifferenz* der Schichten nach einem von Hrn. Otto Wiener[3]) angegebenen optischen Verfahren, welches die Gleichheit der Phasenänderung des an den beiden Schichten reflectirten Lichtes zur Voraussetzung hat. Ueber die Dicke der einzelnen Spiegel selbst macht Hr. Rathenau indessen keinerlei Angaben; auch ist, nach Hrn. Wiener's Versuchen nur für Silber die geringste Dicke[4]) bekannt, von welcher ab die Phasenänderung des reflectirten Lichtes als constant angenommen werden darf. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die grossen Unterschiede, welche zwischen den Rathenau'schen Werten einerseits und den Wernicke'schen Resultaten, sowie den aus dem Haupteinfallswinkel und dem Hauptazimut theoretisch berechneten Zahlen andererseits bestehen, darauf zurückzuführen sind, dass Hrn. Rathenau's

1) W. Wien, Wied. Ann. 35. p. 48. 1888.
2) W. Rathenau, Dissertation, Berlin 1889.
3) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 632. 1887.
4) O. Wiener, l. c. p. 669.

Versuche mit Schichtdicken angestellt worden sind, die noch *unterhalb* der zur Constanz der Phasenänderung erforderlichen geringsten Dicke lagen.

Methode.

Unsere, für die Metalle *Silber*, *Gold* und *Platin* durchgeführte Untersuchung unterscheidet sich von den vorstehenden in folgenden Punkten. Sie erstreckt sich ausser auf das *sichtbare*, auch auf das *ultraviolette* und *ultrarote* Spectrum und umfasst das Wellenlängengebiet 0,22—2,5 μ. Dies war dadurch ermöglicht, dass zur Messung der Strahlungsintensitäten eine lineare Thermosäule verwendet wurde, die wie bei der Versuchsanordnung für unsere letzte Arbeit[1]) an Stelle des Fadenkreuzes in dem Fernrohrocular des Spectrometers angebracht war. Bei den Versuchen wurde *nicht* das Durchlässigkeitsverhältnis von *Spiegelpaaren* ermittelt, wie dies Hr. Wernicke seiner Zeit gethan, sondern es wurde die Durchlässigkeit für jede *einzelne* Metallschicht und zwar zunächst ohne Rücksicht auf die durch Reflexion eingetretene Schwächung der auffallenden Strahlung für die verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Es genügte dazu die Beobachtung der Ausschläge unseres Thermomultiplicators, wenn die Metallschicht sich in dem Strahlengang befand, und wenn sie wieder daraus entfernt war.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnung und die Art der Eliminirung des von der Reflexion herrührenden Lichtverlustes soll weiter unten (p. 442) mitgeteilt werden.

Versuchsmaterial.

Bei weitem die meisten der für die Versuche verwendeten Silber-, Gold- und Platinschichten waren durch Kathodenzerstäubung erhalten. Vom Gold standen ausserdem Blätter echten Goldschaumes, vom Silber chemisch niedergeschlagene Spiegel zur Verfügung. Die verwendeten Schichtdicken waren sämtlich so gross, dass das Reflexionsvermögen in den Gebieten stärkerer Absorption bereits seinen grössten, für dicke Schichten gültigen Wert besass. Die Schichtdicken lagen

beim	Gold	zwischen	50	und	100 $\mu\mu$
„	Silber	„	40	„	140 „
„	Platin	„	20	„	90 „

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 1. 1902.

Sämtliche Metallbeläge waren, um die Versuche auch auf ultraviolette Strahlen ausdehnen zu können, auf dünnen planparallelen Quarzplatten[1]) niedergeschlagen. Bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten geschah dies nach dem für derartige Zwecke besonders geeigneten Boas'schen[2]) „Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf elektrischem Wege". Zur Zerstäubung diente dabei ein kräftiger Funkeninductor[3]) mit 20 mm langer eingeschalteter Funkenstrecke. Um jegliche Oxydation der Spiegel auszuschliessen und die während des Zerstäubungsverfahrens etwa noch aus den Elektroden austretenden, vorher absorbirten Gasmengen herauszuschaffen, wurde von Zeit zu Zeit ein wenig elektrolytischer Wasserstoff in den Zerstäubungsapparat eingelassen und dann wieder ausgepumpt. Der Druck, bei dem die Zerstäubungen vorgenommen wurden, betrug etwa 0,02 mm. Die Herstellung von Goldspiegeln durch Kathodenzerstäubung bot keine Schwierigkeit, hingegen ist es äusserst schwer, vollkommen oxydfreie Silber- und Platinschichten auf diese Weise zu erhalten. Bei den letzteren schadete dies insofern nichts, als sie leicht durch Erhitzen auf 300—400° in einer Wasserstoffatmosphäre reducirt werden konnten, während das bei Silberspiegeln nicht möglich ist. Die Angaben unserer vorliegenden Arbeit beziehen sich deshalb beim Silber nur auf chemisch niedergeschlagene Schichten. Dieselben waren in der Glasversilberei des Hrn. C. Bischoff in Berlin[4]) hergestellt und erschienen im durchfallenden Lichte schön blau, während die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Silberschichten blau mit einem Stich ins Violette waren.

Messung der Schichtdicke.

Während beim Gold und Platin die Dickenbestimmnng nur durch Wägung der Quarzplatten vor und nach ihrer Belegung möglich ist, stehen bei dem Silber drei verschiedene Methoden der Dickenmessung zur Verfügung, nämlich erstens die durch Ermittelung des Gewichtes des metallischen Silber-

1) Dicke 1 mm, Durchmesser 50 mm.
2) H. Boas, D.R.P. 85435 vom 6. Februar 1895.
3) Funkenlänge in Luft 25 cm.
4) C. Bischoff, Berlin N., Tieckstr. 37.

belages, sodann die durch Wägung der Schicht, nachdem dieselbe Joddämpfen ausgesetzt und in Jodsilber umgewandelt worden ist, und drittens die optische, auf p. 434 bereits erwähnte Wernicke'sche Methode der Interferenzstreifen-Beobachtung.

Wendet man alle drei Methoden für ein und dieselbe Schicht an, so lässt sich durch Vergleichung der hieraus gewonnenen Resultate die wichtige Frage entscheiden, ob das chemisch niedergeschlagene und das durch Kathodenzerstäubung erhaltene Silber gleiche bez. normale Dichtigkeit haben. Bei der Dickenbestimmung durch Silberwägung sowohl wie durch Jodsilberwägung geht nämlich das specifische Gewicht s des Silbers als Factor in den Ausdruck für die Dicke d ein. Ist f die Fläche der Quarzplatte in Quadratmillimetern, auf welche die Silberschicht niedergeschlagen ist, P das Gewicht des Silbers, Q dasjenige des Jodsilbers in Milligramm, so ist die Schichtdicke

$$d = \frac{P}{f \, . \, s} \quad \text{bez.} \quad d = \frac{Q \, . \, 107{,}7}{f \, . \, s \, . \, 234{,}2} \, .$$

Bei der optischen Dickenmessung nach Wernicke hingegen wird zur Ermittelung der Schichtdicke d ausser den bereits auf p. 434 erwähnten Grössen nur das *Verhältnis* der specifischen Gewichte von Silber und Jodsilber gebraucht, und es liegt kein Grund vor etwa anzunehmen, dass dieses Verhältnis in dünnen Schichten ein anderes sein sollte, wie bei grösseren Schichtdicken.

Nach den drei genannten Methoden haben wir zehn Silberspiegel bezüglich ihrer Dicke untersucht. Fünf davon waren auf den Quarzplatten chemisch niedergeschlagen und fünf durch Kathodenzerstäubung erhalten. Bei diesen letzteren war der Niederschlag bedeutend gleichmässiger auf die ganze Oberfläche verteilt. Zwar erwiesen sich einige Schichten als schwach keilförmig; da jedoch zu der optischen Dickenbestimmung, ebenso wie zur Ermittelung des Absorptionsverhältnisses stets der mittelste Teil der Schichten benutzt wurde, kann diese Form der Ungleichmässigkeit auf das Endresultat nur von sehr sehr geringem Einfluss gewesen sein. — Tab. 1 giebt eine Zusammenstellung dieser Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Dicken von Silberschichten.

Herstellungsart	Silberschicht Nr.	Dicke der Schicht			Bemerkungen über die Schicht
		durch Silberwägung	durch Jodsilberwägung	durch optische Messung	
Chemisch niedergeschlagen	1	61,9 $\mu\mu$	61,5 $\mu\mu$	61,4 $\mu\mu$	Sehr gleichmässig
	2	75,0	75,0	79,0	In der Mitte etwas dicker
	3	90,1	88,2	88,7	Gleichmässig
	4	85,0	85,0	91,2	In der Mitte etwas dicker
	5	99,1	98,5	100,4	Gleichmässig
Kathodenzerstäubung	6	38,0	43,3	40,8	Sehr gleichmässig
	7	38,6	40,3	40,7	Schwach keilförmig
	8	77,1	85,4	82,0	Sehr gleichmässig
	9	126,5	127,6	133,6	Keilförmig
	10	144,0	142,7	140,0	"

Die Uebereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden für die gleiche Schicht erhaltenen Dicken beweist, dass das Silber bereits in durchsichtigen Schichten *normale* Dichtigkeit hat, und dass diese Eigenschaft nicht nur den chemisch niedergeschlagenen Schichten zukommt, sondern auch denjenigen, welche durch Kathodenzerstäubung erhalten wurden. In Uebereinstimmung mit Hrn. O. Wiener[1]) und im Gegensatze zu Hrn. Wernicke[2]) muss man deshalb die Structur des Metalles in den durch Zerstäubung hergestellten Schichten für ebenso normal und für optische Untersuchungen ebenso geeignet erachten, wie die durch chemischen Niederschlag erhaltenen.

Die Wägungen wurden mit einer Wage von Hugo Schickert's Nachfolger[3]) ausgeführt. Die einzelnen Wägungsfehler überschritten selten die Grösse 0,03 mg, was neben anderem wesentlich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass *Quarz-*

1) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 673. 1887.
2) W. Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 452. 1887.
3) Oskar Richter, Dresden A., Güterbahnhofstr. 8.

platten als Unterlage für die Metallschichten benutzt wurden. Wurde eine solche Platte wiederholt gewogen, so ergab sich, selbst wenn sie inzwischen zur Ablösung der darauf befindlichen Metallschicht mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt war, fast ausnahmslos Uebereinstimmung innerhalb der oben genannten Genauigkeitsgrenze, während man im gleichen Falle bei Glasplatten Abweichungen von mehr als 0,1 mg beobachtete.

Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Schichtdicke.

Für dünne Silberschichten hat Hr. Wiener die Abhängigkeit der Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion von der Schichtdicke bestimmt, er fand dieselbe abhängig von der Individualität des Spiegels und von der Wellenlänge der untersuchten Strahlung, sodass es schwierig ist, aus dem angegebenen Beobachtungsmaterial sichere Schlüsse zu ziehen bezüglich des Grenzwertes der Dicke, von welchem ab die Phasenänderung als constant anzusehen ist. Da ferner unseres Wissens Beobachtungen über die Aenderung des Reflexionsvermögens dünner Metallschichten mit der Schichtdicke von anderer Seite nicht vorliegen, so haben wir für eines der untersuchten Metalle derartige Versuche angestellt. Dieselben wurden nach der von uns früher beschriebenen optischen Methode ausgeführt. Wir wählten dazu Gold, und zwar aus mehreren Gründen. Erstens bedürfen die durch Kathodenzerstäubung hergestellten Goldschichten niemals eines nachträglichen Polirens, durch das besonders bei dünnen Schichten leicht eine Beschädigung derselben herbeigeführt werden kann. Zweitens ist Gold in dem sichtbaren Spectralgebiete, in welchem wir die Reflexionsbeobachtungen ausgeführt haben, das durchsichtigste von den drei untersuchten Metallen. Der Grenzwert der Dicke, von welchem an ein constantes Reflexionsvermögen eintritt, liegt deshalb bei Gold höher als bei Silber und Platin. Endlich zeigt Gold im sichtbaren Gebiete die grösste Verschiedenheit des Reflexionsvermögens, sodass eine Abhängigkeit der zur Erreichung der maximalen Reflexion erforderlichen Grenzdicke von der Wellenlänge hier deutlich hervortreten musste. In Tab. 2 sind unsere Resultate, welche an fünf mittels Kathodenzerstäubung auf gläsernen Hohlspiegeln nieder-

geschlagenen Goldschichten und für vier verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spectrums erhalten wurden, wiedergegeben.

Tabelle 2.

Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Dicke der spiegelnden Schicht.

Wellenlänge	Goldspiegel durch Kathodenzerstäubung erhalten					für massive Goldschichten früher gefunden
	Nr. 1 $d = 28,6$	Nr. 2 $d = 49,5$	Nr. 3 $d = 103$	Nr. 4 $d = 147$	Nr. 5 $d = 232\,\mu\mu$	
$\lambda = 0,65\,\mu$	60,3 %	85,7 %	89,4 %	89,6 %	88,4 %	88,9 %
0,60	52,4	79,7	84,7	84,2	83,6	84,4
0,55	40,0	66,9	72,2	70,8	71,1	74,0
0,50	30,4	45,4	47,4	47,1	45,8	47,0

Fig. 1.

Abhängigkeit des Reflexionsvermögens des Goldes von der Dicke der Schicht.

Besser noch als die Zahlen der Tabelle lassen die Curven der Fig. 1 die Thatsache erkennen, dass das Reflexions-

vermögen von Gold für Schichtdicken von mehr als 50 $\mu\mu$ nicht wesentlich von dem maximalen Grenzwerte verschieden ist, und zwar gilt dieser Satz für alle vier Wellenlängen. Für das Platin wird der stärkeren Absorption wegen der Grenzwert des Reflexionsvermögens bereits bei einer weit geringeren Grenzdicke erreicht sein. Dasselbe gilt für das Silber im sichtbaren und ultraroten Spectrum, wogegen im ultravioletten Spectralgebiete das Silber dickere Schichten zur Erzielung des maximalen Reflexionsvermögens erfordert. Indessen ist in diesem Theile des Spectrums das Reflexionsvermögen des Silbers so gering, dass kein merklicher Fehler im Resultate mehr dadurch hervorgebracht werden kann, dass die für das Maximum des Reflexionsvermögens erforderliche Schichtdicke hier eventuell noch nicht vorhanden ist.

Versuchsanordnung für die Absorptionsmessungen.

Im Vergleich zu der Versuchsanordnung, welche wir für unsere Reflexionsbeobachtungen anwenden mussten, gestaltete sich die Aufstellung der Apparate für die Absorptionsmessungen sehr einfach. Von dem Krater *A* (Fig. 2) einer Bogenlampe

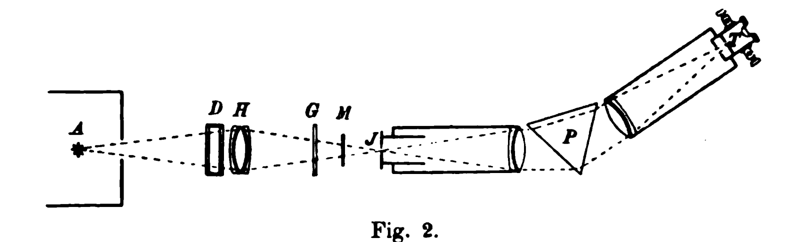


Fig. 2.

wird durch einen Quarz-Flussspatachromaten *H* ein reelles Bild auf dem Spalt *J* eines Spectrometers entworfen, dessen Prisma und Linsen aus Quarz und Flussspat bestehen und in dessen Ocular an Stelle des Fadenkreuzes bei *T* eine lineare Thermosäule [1]) eingesetzt ist, von der Zuleitungsdrähte zu einem gegen magnetische Störungen geschützten du Bois-Rubens'schen [2]) Panzer-

1) H. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 65. 1898.
2) H. du Bois u. H. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 65. 1900.

galvanometer geführt sind. In dem Strahlengange befand sich weiter zur Beseitigung des Einflusses der diffusen Strahlung grösserer Wellenlängen der in unserer letzten Arbeit beschriebene[1]) Schirm G mit drei Fenstern, von denen das oberste durch eine *rote*, das zweite durch eine *farblose Glasscheibe* und das unterste durch eine *Quarzplatte* bedeckt ist. Ausserdem war bei allen Versuchen mit Wellenlängen unterhalb $1\,\mu$ ein mit Wasser gefüllter Quarztrog D eingeschaltet. Bei M befand sich die zu untersuchende Metallschicht, sie konnte mit Hülfe einer geeigneten, mit Anschlägen versehenen Schlittenführung nach Belieben in den Strahlengang eingeschaltet und aus demselben entfernt werden. Durch diese Vorrichtung wird erreicht, dass stets dieselbe Stelle der Metallschicht in den Strahlengang eingeführt und von den Strahlen durchdrungen werden kann. Die Beobachtungen erfolgten abwechselnd bei eingeschalteter und nicht eingeschalteter Metallschicht unter gleichzeitiger Benutzung des zuvor erwähnten, mit drei Fenstern versehenen Schirmes G. Der Thermomultiplicator konnte durch Anwendung von Nebenschlüssen und durch Einschaltung geeigneter Widerstände in die Galvanometerleitung auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ seiner Empfindlichkeit herabgesetzt werden. Das war bei der Beobachtung der Durchlässigkeit dickerer Metallschichten unentbehrlich, da man hier häufig Ausschläge miteinander zu vergleichen hat, die sich wie $1:1000$ oder gar $1:10000$ verhalten. Bezüglich der Einzelheiten der verwendeten Bogenlampe, der Thermosäule und des Galvanometers kann auf unsere letzte Arbeit verwiesen werden.

Um die Inconstanz der elektrischen Bogenlampe zu eliminiren, wurden auch hier die einzelnen Versuchsreihen symmetrisch angeordnet, meist in der Art, dass für eine gegebene Wellenlänge zunächst zwei Ausschläge α der directen Strahlung, dann nach Einschaltung der zu untersuchenden Metallschicht fünf Ausschläge β, und endlich nach Entfernen der Schicht wiederum zwei Ausschläge α beobachtet wurden. Hieraus wurde alsdann das Verhältnis p der Ausschläge α und β und daraus $\log p$ abgeleitet. Besitzt nun die untersuchte absorbirende Metallschicht eine so grosse Dicke, dass

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 7 u. 9. 1902.

das Reflexionsvermögen seinen oberen Grenzwert erreicht hat, so muss der Logarithmus von p eine *lineare* Function der Spiegeldicke werden. Ist nämlich J_0 die Intensität der auffallenden Strahlung, J diejenige der in die Schicht eindringenden, i die der durchgelassenen Strahlung und R das Reflexionsvermögen des untersuchten Metalles für die betreffende Wellenlänge, so ist:

$$J_0 (1 - R) = J.$$

Da nun weiter

$$p = \frac{i}{J_0} \quad \text{und} \quad a = \frac{1}{d} \log \frac{J}{i}$$

ist, so ergiebt sich:

$$p = \frac{i}{J} (1 - R) \quad \text{und} \quad \log p = \log \frac{i}{J} + \log (1 - R)$$

$$\log p = -a\,d + \log (1 - R).$$

Hat man also für eine gegebene Wellenlänge das Ausschlagsverhältnis p für eine Reihe von Schichtdicken ermittelt und trägt man in einem Coordinatensystem den $\log p$ als Function der Dicke d auf, so müssen sämtliche Punkte auf einer Graden liegen, falls die Schichtdicken d so gross sind, dass das Reflexionsvermögen als constant angesehen werden muss. Die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels dieser Graden gegen die Axe der d ist dann, wie man ohne weiteres übersieht, gleich der gesuchten Absorptionsconstante a.

Wir haben für eine grosse Zahl von Wellenlängen, und zwar für jedes der von uns untersuchten Metalle, solche Curven gezeichnet und haben constatiren können, dass dieselben für grössere Schichtdicken *gerade* Linien sind. Es beweist dies, dass das Absorptionsgesetz auch für Metalle gilt. Aus der Neigungstangente dieser *logarithmischen Geraden* gegen die horizontale Axe der d kann man dann bei passend gewähltem Ordinatenverhältnis die Absorptionsconstante a unmittelbar durch Ausmessung erhalten.

In der Fig. 3 geben wir die Abbildungen von je zwei logarithmischen Geraden für Silber, Gold und Platin, wie sie, entsprechend der soeben erwähnten graphischen Methode, zur Bestimmung der Absorptionsconstanten a verwendet wurden.

In der Figur geben die Abscissen die Dicken d der verschiedenen Schichten an. Als Ordinaten sind die aus den Tab. 3—5 entnommenen Werte von $\log J_0/i$ aufgetragen. Die Wellenlängen, für welche die dargestellten Curven gelten — ein Paar davon dem Ultrarot, das zweite den sichtbaren Strahlen, das dritte dem Ultraviolett angehörend — sind am

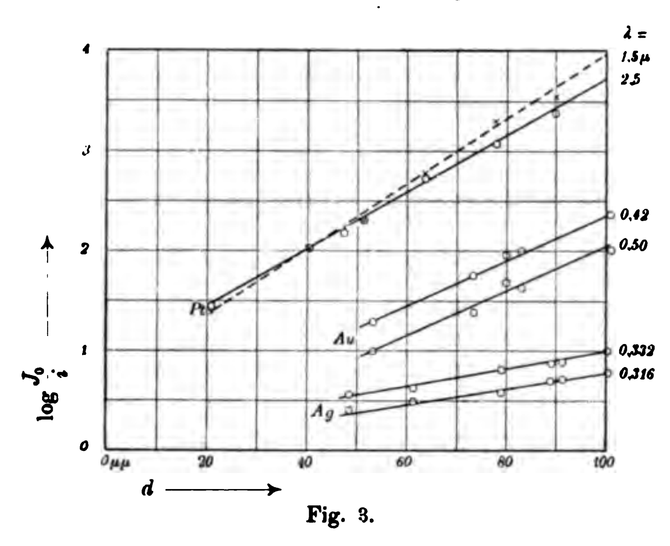


Fig. 3.

Rande der Figur vermerkt. Man erkennt, dass sich in allen Fällen eine gerade Linie mit grosser Annäherung durch die beobachteten Punkte legen lässt. Die Neigungstangente dieser Geraden gegen die Horizontale multiplicirt mit 50 ergiebt die Absorptionsconstante a und lässt sich leicht bis auf etwa 2 Proc. daraus ermitteln.

Versuchsergebnisse.

Die folgenden Tab. 3, 4, 5 geben eine Zusammenstellung der Ergebnisse unserer Beobachtungen für eine Anzahl *ultraroter*, *sichtbarer* und *ultravioletter* Wellenlängen. Die Tabellen enthalten ausser den Dicken d der Schichten und dem $\log p$ auch die Absorptionsconstanten a, wie sich dieselben aus den Grössen d und $\log p$ für jede Wellenlänge durch Construction der logarithmischen Geraden ergeben. Aus

den Absorptionsconstanten a sind dann ferner die Extinctionscoefficienten

$$g = \frac{a\lambda}{4\pi\mathfrak{N}}$$

berechnet und hinzugefügt.

Tabelle 3.

Chemisch niedergeschlagenes Silber.

λ	$-\log p = \log \frac{J_0}{i}$ für:						a	g
	$d=48,6$	$d=61,4$	$d=79,0$	$d=88,7$	$d=91,2$	$d=100,4\,\mu\mu$		
1,5 μ	1,936	2,530	3,444	—	—	4,125	45,2[1]	12,4
1,2	1,889	2,524	3,620	—	—	4,260	46,9	10,3
1,0	1,854	2,504	3,538	—	—	4,000	43,6	8,00
0,8	1,708	2,280	3,284	—	—	3,770	42,3	6,21
0,7	1,593	2,169	3,102	—	3,523	3,602	43,0	5,52
0,65	1,556	2,060	2,975	—	—	3,469	40,0	4,77
0,60	1,474	1,967	2,848	—	—	3,301	38,1	4,20
0,55	1,385	1,772	2,556	—	3,071	3,119	37,4	3,78
0,50	1,274	1,690	2,401	2,830	2,845	2,987	35,0	3,21
0,45	1,167	1,455	2,075	2,509	2,538	2,611	31,4	2,59
0,42	1,053	1,366	1,886	2,333	2,328	2,499	30,0	2,31
0,385	1,004	1,291	1,623	2,075	2,071	2,367	25,2	1,78
0,357	0,928	1,201	1,381	1,569	1,635	2,090	19,6	1,28
0,338	0,684	0,845	0,992	1,177	1,131	1,440	13,0	0,86
0,332	0,559	0,623	0,799	0,869	0,886	1,000	9,1	0,554
0,326	0,404	0,510	0,595	0,710	0,668	0,772	7,50	0,449
0,321	0,356	0,409	0,500	0,674	0,648	0,705	7,2	0,424
0,316	0,400	0,491	0,573	0,693	0,706	0,775	7,8	0,452
0,310	0,476	0,678	0,836	0,996	1,086	1,060	11,0	0,621
0,305	0,635	0,821	0,987	1,143	1,252	1,337	14,1	0,789
0,288	0,975	1,328	1,535	1,854	1,824	1,879	19,0	1,005
0,251	1,167	1,599	1,833	2,071	2,046	—	21,8	1,002
0,221	1,155	1,260	1,592	—	—	—	(16,6)	(0,68)

1) Die reciproken Werte von a sind die Weglängen, gemessen in μ. (vgl. p. 433).

Tabelle 4.
Gold.

λ	$-\log p = \log \frac{J_0}{i}$ für: $d = 53{,}3$	$d = 73{,}2$	$d = 80{,}0$ [1]	$d = 83{,}0$	$d = 101{,}1\ \mu\mu$	a	g
2,5 μ	2,798	3,509	3,796	—	—	36,8 [2]	16,9
2,0	2,545	3,409	3,638	—	—	42,0	15,4
1,5	2,194	3,131	3,509	—	3,796	41,0	11,3
1,2	1,996	2,896	3,357	—	3,569	40,2	8,85
1,0	1,830	2,644	3,194	—	3,398	37,6	6,90
0,8	1,777	2,540	2,932	2,836	2,996	35,4	5,19
0,7	1,636	2,256	2,658	2,812	2,765	32,2	4,18
0,65	1,519	2,139	2,415	2,695	2,695	30,0	3,58
0,60	1,401	1,860	2,223	2,380	2,548	26,4	2,91
0,55	1,176	1,616	1,839	1,932	2,285	23,0	2,32
0,50	0,996	1,386	1,686	1,625	2,032	22,6	2,07
0,45	1,179	1,553	1,845	1,818	2,164	21,0	1,73
0,42	1,292	1,757	1,959	1,996	2,356	22,4	1,72
0,385	1,382	1,851	2,101	2,170	2,510	25,8	1,82
0,357	1,401	1,943	2,133	2,292	2,514	26,4	1,73
0,326	1,542	2,041	—	—	—	25,0	1,51

Tabelle 5.
Platin.

λ	$-\log p = \log \frac{J_0}{i}$ für: $d = 20{,}9$	$d = 40{,}5$	$d = 47{,}4$	$d = 51{,}5$	$d = 63{,}9$	$d = 78{,}0$	$d = 89{,}9\ \mu\mu$	a	g
2,5 μ	1,443	2,031	2,178	2,301	2,726	3,080	3,386	28,4 [2]	13,0
2,0	1,409	2,005	2,203	2,281	2,760	3,182	3,417	30,2	11,1
1,5	1,383	2,030	2,238	2,305	2,788	3,298	3,552	32,4	8,93
1,2	1,392	2,075	—	2,304	2,903	—	3,650	33,4	7,85
1,0	1,373	2,075	2,257	2,277	2,991	3,482	3,712	35,2	6,47
0,8	1,291	2,093	2,249	2,308	3,006	3,585	3,701	36,6	5,36
0,7	1,250	2,068	2,268	2,285	2,947	3,660	3,676	37,4	4,81
0,65	1,239	2,088	2,280	2,295	3,000	3,663	3,642	37,8	4,51
0,60	1,226	2,059	2,244	2,289	2,939	3,636	3,613	37,8	4,16
0,55	1,218	2,062	2,238	2,268	2,971	3,635	3,656	37,6	3,79
0,50	1,176	2,040	2,209	2,280	2,951	3,674	3,688	38,4	3,52
0,45	1,158	2,009	2,264	2,258	2,845	—	3,569	37,2	3,07
0,42	1,147	1,979	2,173	2,245	2,928	—	—	38,8	2,99
0,385	1,120	1,959	2,162	2,292	2,908	—	—	38,6	2,76
0,357	1,119	1,921	2,160	2,312	2,848	—	—	38,9	2,56
0,326	1,113	1,910	2,181	—	—	—	—	39,2	2,34

1) Die in dieser Columne stehenden Zahlen sind die für *Blattgold* erhaltenen.

2) Vgl. Anm. 1 auf voriger Seite.

Da aus den Zahlen für log p in diesen Tabellen nicht ohne weiteres ein Urteil über das Durchlässigkeitsverhältnis p selbst gewonnen werden kann, ist in den Figg. 4 und 5 der Verlauf der Grösse p für einige Metallschichten direct als Function der Wellenlänge λ dargestellt. Fig. 4 giebt ein Bild des Verlaufes der Durchlässigkeit i/J_0 im sichtbaren und ultravioletten Spectrum für drei verschieden dicke Silberschichten ($d = 48{,}6$; 79 und 100,4 $\mu\mu$). Ungemein scharf tritt in allen drei Curven der Durchlässigkeitsstreifen des Silbers im Ultraviolett hervor. Auch erweisen sich die Angaben der Herren Liveing und Dewar, nach welchen das Durchlässigkeitsbereich auf das Wellenlängenintervall von 0,309 bis 0,325 beschränkt sein soll, als ziemlich richtig. Für die Beurteilung unserer Methode ist die Schärfe, mit der sich hier benachbarte Gebiete grosser Durchlässigkeit und starker Absorption voneinander abheben, von grosser Bedeutung. Sie bildet ein wichtiges Kriterium für die Reinheit unseres Spectrums.

Dass das Maximum der Durchlässigkeit mit dem von uns früher beobachteten Minimum der Reflexion genau zusammenfällt, bedarf kaum der Erwähnung, dagegen ist hervorzuheben, dass die bei $\lambda = 0{,}221\ \mu$ beobachtete Durchlässigkeit etwas grösser ist wie bei $\lambda = 0{,}251\ \mu$, sodass die Durchlässigkeit des Silbers unterhalb $\lambda = 0{,}251\ \mu$ wieder zuzunehmen scheint.

In Fig. 5 ist die Grösse p für drei nahezu gleich dicke Schichten ($d = 79$—$80\ \mu\mu$) von Silber, Gold und Platin in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergegeben in dem Spectralbereich $\lambda = 0{,}221$ bis $\lambda = 0{,}7\ \mu$. Ausserordentlich deutlich tritt der verschiedene Charakter der einzelnen Metalle hervor. *Platin* erweist sich als sehr stark und nahezu für alle Wellenlängen gleichmässig absorbirend und zwar zeigt es eine nur geringe Zunahme der Durchlässigkeit mit wachsender Wellenlänge. *Gold* ist im sichtbaren Spectrum das bei weitem durchlässigste der Metalle und hat zwischen $\lambda = 0{,}50$ und $\lambda = 0{,}55\ \mu$, ein deutlich ausgeprägtes Durchlässigkeitsmaximum. *Silber* endlich zeigt das bereits in Fig. 4 charakterisirte Verhalten und ist für die betrachtete Spiegeldicke bei $\lambda = 0{,}321\ \mu$ ca. 1200 mal durchlässiger als Platin.

Die Curven der Figg. 4 und 5 geben indessen insofern kein ganz reines Bild von der Durchlässigkeit der Metalle,

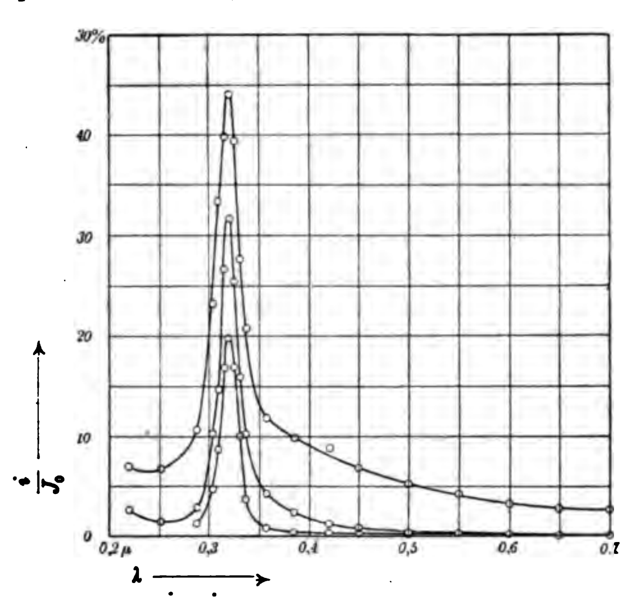


Fig. 4: Durchlässigkeit $\frac{i}{J_0}$ für Silber von 48,6, 79 u. 100,4 $\mu\mu$ Dicke.

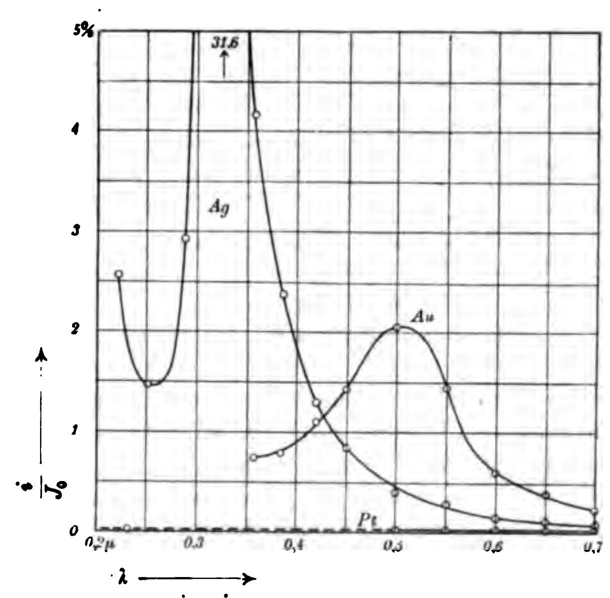


Fig. 5: Durchlässigkeit $\frac{i}{J_0}$ für Ag, Au, Pt bei gleicher Dicke (80 $\mu\mu$).

als darin nicht i/J, sondern i/J_0 dargestellt ist, mithin der Einfluss des Reflexionsvermögens noch nicht eliminirt ist. Bei Berücksichtigung dieses Einflusses würde man indessen zu Curven gelangen, welche mit den dargestellten dem Charakter nach übereinstimmen.

In der nächstfolgenden Abbildung (Fig. 6) sind die Werte von a für die drei Metalle in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge (für $\lambda = 0{,}2$—$1{,}5\ \mu$) dargestellt. Die Curven für Gold und Platin zeigen einen viel gleichmässigeren Verlauf als die für Silber. Das Minimum im Grün tritt bei dem *Gold*

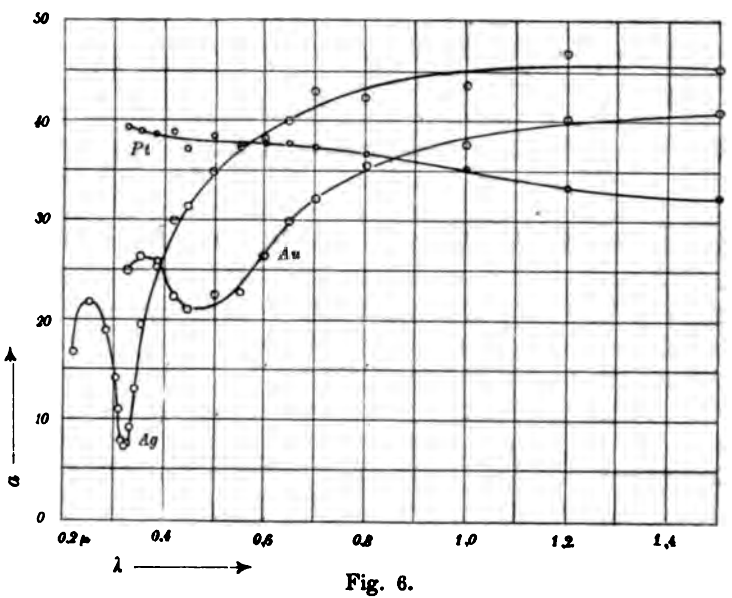


Fig. 6.
Absorptionsconstante a für Ag, Au, Pt.

deutlich hervor, bei ihm sowohl wie bei dem Silber nimmt a vom Grün nach dem Ultrarot rasch zu, während bei dem *Platin* eine Abnahme der Grösse a mit wachsender Wellenlänge unverkennbar ist. Bei $\lambda = 0{,}6\ \mu$ schneidet die a-Curve des chemisch niedergeschlagenen Silbers diejenige des Platins, dasselbe thut die a-Curve des Goldes bei $0{,}85\ \mu$, sodass das Platin in dem Gebiete der grössten hier betrachteten Wellenlängen als das durchlässigste Metall erscheint, während es im

Ultraviolett und im sichtbaren Spectralgebiet das bei weitem undurchlässigste Metall ist.

Wir haben darauf verzichtet, in den Tabellen und Figuren auch die Beobachtungsergebnisse von sechs gleichfalls untersuchten, durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Silberschichten mitzuteilen, da wir nicht sicher sind, dass sie ganz oxydfrei waren. Indes wollen wir wenigstens kurz die Unterschiede erwähnen, welche unsere chemisch niedergeschlagenen und die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Silberschichten zeigten. Das Minimum im Ultraviolett war bei den chemisch niedergeschlagenen Silberschichten bedeutend stärker ausgeprägt, auch wächst die Grösse a im sichtbaren Gebiet viel stärker mit der Wellenlänge als bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten. Dieser letztere Gegensatz entspricht einem Unterschiede zwischen den nach den erwähnten beiden Herstellungsarten gewonnenen Schichten, welcher bereits in dem äusseren Aussehen derselben deutlich hervortritt. Wie schon oben erwähnt, sind die Schichten in beiden Fällen im durchgehenden Lichte blau, jedoch zeigen die durch Kathodenzerstäubung hergestellten einen Stich ins Grauviolette. Derartige Unterschiede sind auch schon bei Silberbelägen, welche nach verschiedenen Versilberungsverfahren hergestellt wurden, häufig beobachtet, so zuerst von Hrn. Quincke[1]), der angiebt, dass das Martin'sche Versilberungsverfahren das Silber in einer blau-durchsichtigen Modification abscheide, während man nach dem Böttger'schen und Petitjean'schen Verfahren eine graue bez. nur wenig bläuliche Modification erhalte. Aehnliche Angaben finden sich bei W. Wien und O. Wiener. Trotz dieses verschiedenartigen Verhaltens kann es sich bei beiden Silbermodificationen doch um chemisch reines Silber handeln, wie denn auch die Dichte beider Silberschichtenarten mit der normalen des compacten Silbers übereinstimmt.

Vergleichung unserer Resultate mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Ausser den eingangs besprochenen Untersuchungen Wernicke's, bei denen die Grössen a und g durch Intensitäts-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 56. 1866.

vergleichung des eindringenden und durchgegangenen Lichtes ermittelt wurden, können auch die metalloptischen Untersuchungen von Jamin, sowie des Hrn. Quincke und Hrn. Drude zum Vergleich mit den unsrigen herangezogen werden. In jenen Arbeiten sind Messungen des Hauptazimuts und Haupteinfallswinkels der verschiedenen Metalle für spectral zerlegtes Licht enthalten, aus welchen man die Extinctionscoefficienten nach einer der metalloptischen Theorien berechnen kann. Die verschiedenen Theorien führen übrigens, worauf schon Hr. Wernicke hingewiesen hat, zu nahezu identischen Resultaten. Die so erhaltenen Werte von g sind für Silber in der Tab. 6 mit denen von Hrn. Wernicke und uns zusammengestellt.

Tabelle 6.

Extinctionscoefficienten des Silbers.

λ	g berechnet			g beobachtet	
	Jamin	Quincke	Drude	Wernicke	H. u. R. chemisch niedergeschlagen
0,656 μ (*C*)	3,5	3,4	—	3,57	4,84
0,630	—	—	4,04	—	4,54
0,589 (*D*)	2,8	2,9	3,67	3,26	4,12
0,527 (*E*)	2,6	2,5	—	2,94	3,49
0,486 (*F*)	2,3	2,2	—	2,71	3,01
0,429 (*G*)	2,1	1,8	—	2,40	2,41

Tab. 7 giebt eine analoge Gegenüberstellung der von Hrn. Quincke und Hrn. Drude für Gold und Platin berechneten und von uns experimentell gefundenen Werte von g. Unsere in der letzten Columne angegebenen Resultate zeigen eine bemerkenswerte Uebereinstimmung mit den Drude'schen Zahlen. Die bestehenden Unterschiede lassen sich durch die Verschiedenheit des Materiales in ungezwungener Weise erklären.

Tabelle 7.

Extinctionscoefficienten des Goldes und Platins.

λ	Gold: g ber. Quincke	Gold: g ber. Drude	Gold: g beob. H. u. R.	Platin: g ber. Quincke	Platin: g ber. Drude	Platin: g beob. H. u. R.
0,656 μ (C)	2,9	—	3,69	4,2	—	4,58
0,630	—	3,20	3,81	—	4,54	4,37
0,589 (D)	2,5	2,82	2,82	3,7	4,26	4,08
0,527 (E)	1,8	—	2,20	3,3	—	3,66
0,486 (F)	1,4	—	1,96	3,1	—	3,39
0,429 (G)	1,3	—	1,72	2,9	—	3,02

Aus den in unseren früheren Arbeiten angegebenen Werten für das Reflexionsvermögen R und den hier gegebenen Extinctionscoefficienten g für gleiches λ kann mit Hülfe der Formel

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^2 - (g^2 + 1)}$$

der Brechungsexponent n der Metalle für die betreffenden Wellenlängen berechnet werden. Eine derartige Berechnung wird indes stets mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sein, da schon kleine Fehler in der Bestimmung des Reflexionsvermögens grosse Fehler bei der Berechnung des Brechungsexponenten zur Folge haben müssen. So ereignet es sich in einigen Fällen (im ultravioletten Spectralgebiete bei dem Platin und Gold), dass die Grösse $(g^2 + 1)$ den Wert von $(1 + R/1 - R)^2$ übersteigt, was einen imaginären Wert von n zur Folge haben würde. Wahrscheinlich ist bei diesen Wellenlängen das Reflexionsvermögen etwas zu klein gemessen, was im Ultraviolett leicht eintreten kann, da hier etwaige Fehler in der Politur einen erheblicheren Einfluss auf das Resultat haben als in dem Gebiet grösserer Wellenlänge. Immerhin ist von Interesse, dass die obige Formel in Uebereinstimmung mit den bisher vorliegenden Messungen von Kundt[1]), Quincke, Drude u. a. für Silber Werte von n liefert, welche von 0,63

1) A. Kundt, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. p. 255. 1888.

für Ultrarot ($\lambda = 1,5\,\mu$) und 0,4 im Rot allmählich bis auf 0,22 im Blau sinken, im Ultraviolett bei 0,357 μ ein Minimum von 0,2 erreichen, also bis hierher anomale Dispersion zeigen, um dann rasch bis 3,50 für $\lambda = 0,251\,\mu$ wieder anzusteigen.

Bei Gold giebt die Berechnung mittels der obigen Formel in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben im sichtbaren Spectralgebiet starke normale Dispersion; der Brechungsexponent wächst von 0,37 bei $\lambda = 0,700\,\mu$ stetig bis auf 1,63 bei $\lambda = 0,450$ an. Im Ultraviolett und im Ultrarot ist die Dispersion gering, im Ultrarot aber deutlich anomal, n steigt hier mit wachsender Wellenlänge von 0,37 bei 0,8 μ auf 0,88 bei 1,500 μ.

Platin endlich ergiebt sehr hohe Brechungsexponenten und starke anomale Dispersion. Von $\lambda = 0,45$ bis $\lambda = 0,7\,\mu$ wächst der Brechungsexponent von 2,1 stetig auf 3,1 und erreicht im Ultrarot bei $\lambda = 1,200\,\mu$ den grössten Wert 4,5.

Ein Vergleich unserer Resultate mit den Forderungen der Maxwell'schen Theorie kann zunächst noch nicht gegeben werden, da die Zahl der untersuchten Metalle noch zu gering und das Spectralgebiet, auf welches sich unsere Beobachtungen erstrecken, nicht weit genug nach der Seite der langen Wellen ausgedehnt ist. Es kann daher die aus p. 450 hervorgehende Thatsache, dass im Ultrarot die Reihenfolge der Absorptionsconstanten a für die Metalle dieselbe ist, wie diejenige des elektrischen Leitungsvermögens, noch auf einem Zufall beruhen. Sollte indessen dieses Resultat mit der Maxwell'schen Theorie im Zusammenhange stehen, so müsste dasselbe mit wachsenden Wellenlängen schärfer hervortreten; ausserdem würde dann bezüglich der Grösse a eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur in dem Gebiete langer Wellen zu erwarten sein, wie sie bei dem elektrischen Leitungsvermögen der Metalle besteht. Wir gedenken deshalb unsere Versuche nach dieser Richtung hin unter Benutzung sehr langer Wärmewellen fortzusetzen.

(Eingegangen 10. April 1902.)

13. *Ein neues Geradsichtprisma und ein neues Flüssigkeitsprisma;* *von Wilhelm Volkmann.*

Die üblichen Geradsichtprismen bestehen aus einer Anzahl miteinander verkitteter dreiseitiger Prismen, deren Wirkung abwechselnd entgegengesetzt ist. Diese beiden Reihen von Prismen sind aus zwei in optischer Beziehung recht verschiedenen Glassorten hergestellt mit solchen Winkeln, dass der Lichtstrahl schliesslich in der ursprünglichen Richtung austritt. Dank der grossen Verschiedenheit der Glassorten bleibt hierbei eine nicht unbeträchtliche Farbenzerstreuung übrig, das erstrebte Ziel wird also erreicht, aber auf eine immerhin umständliche Weise. Einfacher und zugleich ohne jede Verkittung gelingt dies, wenn man die Spiegelung dazu verwendet, dem Lichtstrahl die gewünschte Richtung anzuweisen, denn hierbei wird die einmal erzeugte Dispersion nicht wieder vermindert. *Eine* Spiegelung würde aber links und rechts vertauschen und infolge dessen würde die zweite Brechung der ersten genau entgegenwirken, es ist also erforderlich, eine gerade Anzahl von Spiegelungen zwischen Eintritt und Austritt des Lichtstrahles einzuschalten. Auf diese Ueberlegung gründet sich ein Geradsichtprisma, das ich im Folgenden beschreiben möchte.

Das neue Geradsichtprisma besteht aus einem fünfseitigen Glasstück, von dem nur vier Flächen eben zu schleifen sind. Der Lichtstrahl erleidet an der Fläche *a* (Fig. 1) eine Brechung, die ihn der versilberten Spiegelfläche *c* zuführt, von hier aus gelangt er zur zweiten Spiegelfläche *b* und endlich zur zweiten brechenden Fläche *d*, um dann wieder seine ursprüngliche Richtung einzuschlagen. Ein stärker brechbarer Strahl würde sich

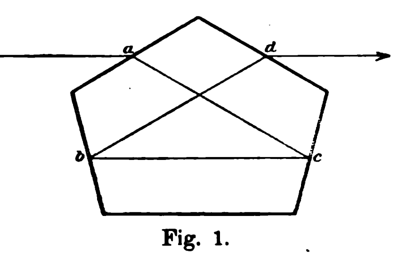


Fig. 1.

auf dem Wege von *a* bis *c* rechts von dem gezeichneten befinden, zwischen den beiden Spiegeln links und nach der zweiten Spiegelung wieder rechts, sodass ihn die zweite Brechung in demselben Sinne ablenkt, wie die erste.[1]) Bedingung für die Geradsichtigkeit ist, dass der Winkel zwischen den brechenden Flächen gleich dem doppelten des Einfallswinkels *i* ist, wie aus der Gleichheit der beiden mit Kreisbögen bezeichneten Winkel $i + \pi / 2$ in Fig. 2 hervorgeht. Die grösste Ausnutzung des Glaskörpers tritt ein, wenn der Strahl *a c* (Fig. 1) der Fläche *d* parallel ist. Diese Bedingung lässt sich nach Fig. 2 auch schreiben in der Form:

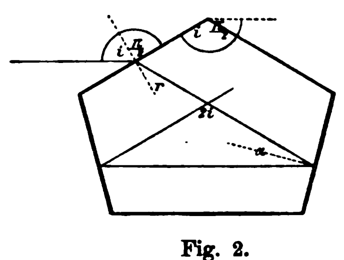


Fig. 2.

$$2i = r + \frac{\pi}{2},$$

oder:

$$r = 2i - \frac{\pi}{2}.$$

Unter Rücksicht hierauf ergiebt das Snellius'sche Brechungsgesetz:

$$\sin i = n \sin\left(2i - \frac{\pi}{2}\right),$$
$$= - n \cos 2i,$$
$$= 2n \sin^2 i - n,$$

also ist

$$\sin^2 i = \frac{\sin i}{2n} + \frac{1}{2}$$

und

$$\sin i = \frac{1}{4n} + \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{16} n^2},$$
$$= \frac{1}{4n}\left(1 + \sqrt{8n^2 + 1}\right).$$

1) Nachträglich habe ich gefunden, dass in Pogg. Ann. **151.** p. 507 bis 510. 1874 Kessler ein Prisma beschreibt, bei dem die Geradsichtigkeit auch durch zweimalige und zwar totale Reflexion hervorgebracht wird. Die Anwendung totaler Reflexion hat aber zur Folge, dass der Prismenkörper bei gleichem Gesichtsfeld über viermal länger wird, als der hier beschriebene.

Die Spiegelflächen stehen senkrecht zur Winkelhalbirenden des Winkels α oder $\pi/2 - i$. Ihr Winkel mit der benachbarten brechenden Fläche ist also:

$$\frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2} = \frac{3\pi - 2i}{2}.$$

Die optische Wirkung ist gleich der eines dreiseitigen Prismas vom brechenden Winkel

$$2r = 4i - \pi,$$

der sich bei Anwendung gewöhnlichen Flintglases auf etwa 65° stellt. Verzichtet man auf möglichst vollkommene Ausnutzung des Glaskörpers, so kann man aus demselben Glase auch Prismen anderer Leistung schneiden.

Das beschriebene Geradsichtprisma, das in Deutschland, England und Oesterreich durch Patente geschützt ist, wird vom Optiker R. Magen, Berlin, Scharnhorststr. 34a, hergestellt, der auch damit ausgerüstete Taschenspectroskope liefert.

Die zweimalige Spiegelung ist ausser der eben beschriebenen Verwendung auch sehr geeignet für den Bau eines Flüssigkeitsprismas, das eine Anzahl von Vorzügen aufweist. Aus irgend welchem Material wird ein Kasten in Gestalt eines gleichseitigen dreikantigen Prismas gebaut, der auf einer Kante steht und oben offen ist, wie Fig. 3 als Durchschnittszeichnung andeutet. In diesen Kasten legt man zwei Silber- oder Platinspiegel, deren Belegung gut polirt ist, so, dass die unbelegte Seite die schrägen Kastenwände berührt. Wird nun der Kasten mit Flüssigkeit gefüllt und ein Lichtstrahl der Figur gemäss auf die Oberfläche gerichtet, so hat man ein Flüssigkeitsprisma, bei dem Eintritts- und Austrittsfläche gemeinsam sind. Eine durchsichtige Wand mit ihrer so oft störenden Absorption, die bei allen anderen Flüssigkeitsprismen unvermeidlich ist, fällt gänzlich fort. Durch seine grosse Billigkeit empfiehlt sich das Prisma zur Projection von Spectren, da man einerseits ein geradezu unbeschränktes Gesichtsfeld

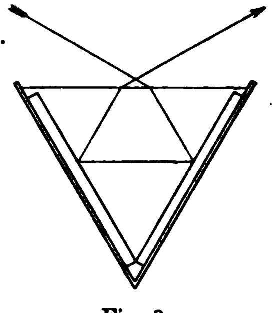


Fig. 3.

zur Verfügung hat, andererseits Flüssigkeiten von grosser Wärmedurchlässigkeit, wie Schwefelkohlenstoff und Perchloräthylen oder von grosser Durchlässigkeit für chemisch wirksame Strahlen, wie Monobromnaphtalin, anwenden und so die teuren Bergkrystall- und Steinsalzprismen vermeiden kann. Nach der ersten Reflexion ist der Weg für alle parallelen Strahlen in der Flüssigkeit gleich gross, an die Stelle des ersten Spiegels kann daher mit gutem Erfolg der Ersatz für die bildentwerfende Linse, nämlich ein Hohlspiegel gestellt werden, den man sich auf billige Weise durch Versilbern eines concaven Brillenglases verschafft. Als Lichtquelle dient ein mit elektrischem Bogenlicht stark beleuchteter Spalt oder allenfalls eine horizontale, schmale Acetylenflamme.

Berlin, Landwirtschaftliche Hochschule, im März 1902.

(Eingegangen 17. März 1902.)

14. *Ueber die Dispersion von Flussspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz und Kalkspat, sowie über die Dispersion von Diamant;* *von F. F. Martens.*

I. Dispersion von Flussspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz und Kalkspat.

Zur Controle der früher[1]) mitgeteilten Brechungsexponenten hat der Verfasser kürzlich eine Anzahl von Messungen angestellt; Tab. 1 giebt eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate. Einige Werte sind mit „jetzt neu. Sp." bezeichnet; dieselben sind mit einem neuen grossen Spectrometer mit 1″-Ablesung bestimmt, welches von Schmidt & Haensch in Berlin für die Herren Dr. Svensson und Blix aus Stockholm angefertigt und dem Verfasser einige Zeit zur Prüfung übergeben worden ist. Das schon früher benutzte, dem Physikalischen Institut gehörige Spectrometer von Pistor & Martins ist in der Tabelle als „alt. Sp." bezeichnet. Die beim Sylvin angegebenen, photographisch bestimmten Werte der Tab. 1 sind früher mit dem 10″-Spectrometer von Schmidt & Haensch, welches mit Camera ausgerüstet ist, erhalten. Das Steinsalzprisma II ist schon früher benutzt, doch sind inzwischen die Flächen neugeschliffen; Prisma III ist früher nicht benutzt und hat die besten Flächen von den Steinsalzprismen I, II und III.

Bei den Messungen ist mehr Wert als früher auf Bestimmung der Temperatur gelegt; ferner ist stets folgende Vorsichtsmaassregel beachtet. Beide brechende Flächen des zu untersuchenden Prismas sind mit einer Papierblende von 10—15 mm freier Oeffnung bedeckt. Die Prismen werden zur Messung des brechenden Winkels so aufgestellt, dass die zur Fläche senkrecht gestellte Fernrohraxe die Blendenöffnung in der Mitte trifft; bei Bestimmung der Ablenkung ist das Prisma so verschoben, dass wieder die Axen von Fernrohr und Collimator auf die Blendenmitten zielen.

---

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. p. 603—640. 1901.

Tabelle 1.

$t = 18^{\circ}$.

		φ	441 $\mu\mu$	508 $\mu\mu$	533 $\mu\mu$	643 $\mu\mu$	768 $\mu\mu$
			Quarz.				
früher alt. Sp.	ω	59° 56′ 6,3″	1,55324	1,54822	1,54680	1,45227	1,53903
jetzt neu. Sp.	ω	59 56 7,3	—	1,54822	1,54680	1,45226	—
früher alt. Sp.	ε	59 56 6,3	1,56264	1,55746	1,55599	1,55131	1,54794
jetzt neu. Sp.	ε	59 56 7,3	—	1,55746	1,55599	1,55131	—
			Kalkspat.				
früher alt. Sp.	ω	49° 58′ 32″	1,67423	1,66527	1,66277	1,65504	1,64974
jetzt neu. Sp.	ω	49 58 34,5	—	1,66526	1,66275	1,65501	—
früher alt. Sp.	ε	49 58 32	1,49373	1,48956	1,48841	1,48490	1,48259
jetzt neu. Sp.	ε	49 58 34,5	—	1,48958	1,48843	1,48489	—
			Flussspat.				
früher alt. Sp.		60° 0′ 22,1″	1,43920	1,43619	1,43535	1,43271	1,43093
jetzt neu. Sp.		60 0 22,0	—	1,43620	1,43537	1,43274	—
			Sylvin.				
früher alt. Sp.		38° 53′ 19,0″	1,50387	1,49614	1,49404	1,48771	1,48374
früher photogr.		38 53 19,0	1,50380	1,49610	—	—	—
jetzt alt. Sp.		37 45 12,8	1,50377	1,49606	1,49397	1,48764	—
			Steinsalz.				
früher alt. Sp.		—	1,55947	1,55071	1,54829	1,54105	1,53644
Pr. II jetzt alt. Sp. 1		59° 37′ 16,5″	—	1,55088	1,54846	1,54124	1,53665
Pr. II jetzt alt. Sp. 2		59 37 16,5	1,55962	1,55089	1,54848	1,54125	1,53666
Pr. III jetzt neu. Sp.		59 37 2,0	—	1,55094	1,54853	1,54129	—
Pr. III jetzt alt. Sp.		59 37 6,1	1,55964	1,55090	1,54849	1,54128	—
nach Langley ber.		—	(1,55959)	1,55092	1,54853	1,54131	1,53668

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Exponenten von *Quarz* — die im ganzen sichtbaren und ultravioletten Gebiet mit den Sarasin'schen Werten gut übereinstimmen — schon früher mit grosser Genauigkeit bestimmt; bei *Kalkspat, Flussspat, Sylvin* sind zwar merkliche Abweichungen vorhanden, aber die Genauigkeit der früheren Bestimmungen ist immerhin noch

genügend; bei Sylvin muss hervorgehoben werden, dass die photographisch gefundenen Werte zwischen den früher und jetzt subjectiv bestimmten Werten liegen, also wahrscheinlich nur mit sehr geringen Fehlern behaftet sind.

Bei *Steinsalz* sind früher die Exponenten im sichtbaren Gebiet leider um etwa 20 Einheiten der fünften Decimale zu klein angegeben. Auch die Exponenten in dem Gebiet von 231—400 $\mu\mu$ werden mit einem ähnlichen Fehler behaftet sein. Die Exponenten für kleinere Wellen sind wahrscheinlich genauer, weil hier wegen der Absorption wesentlich die an der Prismenkante (wo der Prismenwinkel etwas grösser ist als an der Basis) hindurchgegangenen Strahlen zur Wirkung gelangen. Der grosse — durch Convexität der Prismenflächen und Nichtbeachtung der erwähnten Vorsichtsmaassregel entstandene — Fehler in den früheren Bestimmungen hat den Verfasser veranlasst, nunmehr für alle Strahlen im sichtbaren Gebiet die Exponenten von Steinsalz neu zu bestimmen; dieselben sind in Tab. 2 angegeben. Die neuen Werte stimmen mit den von Langley[1]) gefundenen gut überein, wenn man die letzteren von 20° auf 18° umrechnet.

Tabelle 2.

Steinsalzprisma II. $t = 18°$.

λ	n	λ	n
441	1,55962	589	1,54431
467	1,55570	627	1,54207
486	1,55338	643	1,54125
508	1,55089	656	1,54067
533	1,54848	670	1,54002
546	1,54745	768	1,53666
560	1,54629		

Die in Tab. 1 angegebenen neubestimmten Exponenten sind nach der Methode der minimalen Ablenkung erhalten, mit Ausnahme der unter 2. für Steinsalz angeführten Werte; diese sind, wie alle in Tab. 2 gegebenen Exponenten, nach der Methode des bekannten Einfallswinkels bestimmt. Um den

1) S. P. Langley, Ann. of the Astrophys. Observ. of the Smithson. Inst. 1. p. 1—266. 1900.

Einfallswinkel α der vom Collimator kommenden Strahlen an der ersten Prismenfläche zu ermitteln, ist früher die Grailich'sche Methode benutzt, bei welcher das Fernrohr zuerst auf das directe, dann auf das an der ersten Prismenfläche reflectirte Spaltbild eingestellt wird. Bei den jetzigen Bestimmungen hat Verfasser eine andere Methode benutzt. Es wird der Austrittswinkel der Na-Strahlen aus dem Prisma bestimmt, indem das Fernrohr zuerst auf die abgelenkte Na-Linie eingestellt, dann senkrecht zur zweiten Prismenfläche gestellt wird. Durch Rechnung erhält man dann 1. den Exponenten für Na-Licht, 2. den Einfallswinkel α der vom Collimator kommenden Strahlen an der ersten Prismenfläche.

Bei der früheren Arbeit hat Verfasser leider übersehen, dass die Dispersion von Steinsalz im Ultraviolett schon von Hrn. Joubin[1]) und Hrn. Borel[2]) bestimmt worden ist. Diese Autoren haben nur bis zur Wellenlänge 214, bis zum Exponenten 1,73 beobachtet, während der Verfasser bis 185 bez. 1,89 vorgedrungen ist. Die Constanten der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel hätten also aus den vorliegenden Beobachtungen nicht annähernd so genau berechnet werden können, wie aus den neuen.

Ausser den, in der früheren Arbeit angeführten Autoren hat auch Langley[3]) die Exponenten von Flussspat für ultrarote Strahlen bis zur Wellenlänge 3,4 μ bestimmt. Die Langley'schen Werte stimmen mit den von Paschen gefundenen sehr gut überein; die grösste Abweichung beträgt 5 Einheiten der fünften Decimale.

In der früheren Arbeit des Verfassers finden sich ferner folgende Schreib- bez. Druckfehler:

1. p. 621 Anm. 2 und p. 621 Anm. 3, sowie p. 625 Anm. 3 muss es „A. Trowbridge" heissen statt „J. Trowbridge". Hierauf hat Hr. Prof. R. W. Wood in Baltimore aufmerksam gemacht.

2. p. 617 erste Zeile unter $n_{\text{beob.}}$ muss 1,42982 gesetzt werden statt 1,42682.

1) P. Joubin, Ann. de chim. et phys. (6) **16.** p. 185. 1889.

2) G. A. Borel, Compt. rend. **120.** p. 1404—1406. 1895; Arch. d. sciences phys. et nat. de Genève (3) **34.** p. 134—157 u. p. 230. 1895.

3) S. P. Langley, l. c.

3. p. 612 muss es heissen:

$$\lambda'^2 = \frac{\lambda_3^2 (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - \lambda_2^2 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2)\, C}{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) - (\lambda_1^2 - \lambda_3^2)\, C}.$$

4. p. 628 Anm. 1 muss lauten: E. Carvallo, Compt. rend. **126**. p. 950—953. 1898.

p. 629 fehlt die Anm. E. Carvallo, Quarz *nw* und *nr*, Compt. rend. **126**. p. 728—731. 1898.

II. Dispersion von Diamant.

Als eins der wenigen durchsichtigen Elemente darf der Diamant besonderes Interesse in Bezug auf seine Dispersion beanspruchen.

Hr. Prof. Dr. F. Becke in Wien war so freundlich, mir den von A. Schrauf 1884 untersuchten Diamanten zu leihen; für diese Güte bin ich Hrn. Prof. Becke zu grossem Danke verpflichtet. An diesem Diamanten habe ich, nach der Methode des bekannten Einfallswinkels, die Dispersion für sichtbare und ultraviolette Strahlen gemessen, wobei mich Hr. F. Flatow unterstützte.

Der Diamant hat die Form eines unregelmässigen Triakisoktaeders und kann in sechs verschiedenen Stellungen als ablenkendes Prisma von etwa 15° brechendem Winkel[1]) benutzt werden; ich habe die Exponenten an zwei Prismen gemessen, deren Winkel $\varphi_1 = 16^\circ\, 9'$ und $\varphi_2 = 13^\circ\, 20{,}5'$ sind.

In Tab. 3 sind die beobachteten und berechneten Exponenten zusammengestellt. Zur Berechnung diente die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel in der Form (III):

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}.$$

Die Constanten sind folgende:

$m = 1{,}8755$	
$m' = 3{,}7905$	$\lambda' = 0{,}12456\ \mu$
$\Sigma m' = 5{,}6660$	$\dfrac{n_D - 1}{n_F - n_C} = \nu = 55{,}1$

1) Die an demselben Edelstein befindlichen Prismen mit einem brechenden Winkel von etwa 44° haben für vorliegende Untersuchung zu kleine lichtdurchlässige Flächen.

Tabelle 3.

Diamant. $t = 14°$.

Element	λ in $\mu\mu$	$n_{beob.}$	$n_{ber.}$	δ
—	124,56	Eigenschwingung berechnet		
Cd	313,3	2,5254	2,5254	0
Cd	325,5	2,5130	2,5132	+2
Cd	340,36	2,5008	2,5004	−4
Cd	346,70	2,4951	2,4956	+5
Cd	361,19	2,4853	2,4855	+2
Cd	441,59	2,4478	2,4482	+4
Cd	467,83	2,4410	2,4403	−7
Cd	480,01	2,4370	2,4371	+1
Cd	508,60	2,4308	2,4308	0
Cd	533,85	2,4253	2,4253	0
Cd	537,92			
Na	589,31	2,4172	2,4173	+1
Cd	643,87	2,4109	2,4111	+2
—	∞	—	2,3803	—

In Tab. 4 sind die von den Herren Schrauf[1]), Walter[2]) und Wülfing[3]) im sichtbaren Spectralgebiet bestimmten Exponenten mit den vom Verfasser für dieselben Wellenlängen berechneten Werten zusammengestellt. Die Uebereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle 4.

Diamant.

Element	λ	Schrauf	Walter 16°	Wülfing	Martens ber. 14°
(Sonne)	396	—	2,46476	2,4652	2,4658
H	486	—	2,43539	2,4354	2,4356
Tl	535	2,42549	—	—	2,4255
Na	589	2,41723	2,41734	2,4175	2,4173
H	656	—	2,41000	2,4103	2,4099
Li	670	2,04845	—	—	2,4086

1) A. Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 424—429. 1884.
2) B. Walter, Wied. Ann. 42. p. 504—510. 1891.
3) E. A. Wülfing, Tschermak's Mitteil. 15. p. 62. 1895.

Ueber die Durchlässigkeit des Diamanten im Ultraviolett ist dem Verfasser nur die Beobachtung von Miller[1]) bekannt, der durch Platten von 0,8 bez. 0,4 mm Dicke Strahlen bis zur Wellenlänge 224 photographiren konnte. Das von mir untersuchte Prisma scheint mir im Tageslichte eine merklich gelbe Färbung zu besitzen und schwächt jedenfalls die hindurchgehenden Strahlen, deren Wellenlänge kleiner als 300 $\mu\mu$ ist. Die Absorptionsstreifen, die Hr. Walter (in der angeführten Arbeit) bei 415 und 471 $\mu\mu$ bei einigen Diamanten beobachtet hat, haben sich bei meinen Spectrographien nicht bemerkbar gemacht.

1) W. A. Miller, Phil. Trans. 152. p. 861—887. 1862.

(Eingegangen 4. April 1902.)

15. *Erwiderung an Hrn. F. Neesen;* *von G. W. A. Kahlbaum.*

Hr. Neesen bemängelt in diesen Annalen[1]) einige in meinem Aufsatze „Glossen zu der selbstthätigen Quecksilberpumpe“ gemachte Angaben. Darauf ist folgendes zu entgegnen.

1. In p. 592 meiner Arbeit[2]) heisst es: „Es hat denn auch bei einer von Neesen im April 1899 vorgenommenen Prüfung bei acht concurrirenden in drei von vier Fällen unser Princip die besten Resultate ergeben“. (Ich habe also gesagt, „*unser Princip*“, nicht „*meine Pumpe*“.) Das ist die absolut genaue Uebersetzung in Worte der in Neesen's Tabelle angegebenen Zahlenresultate.

Dass Hr. Neesen falsche Zahlen angiebt, kann ich nicht wissen, und dies um so weniger, wenn er, auch da, wo er in der gleichen Zeitschrift auf sein Thema zurückkommt, nicht Gelegenheit nimmt, so grobe Druckfehler zu verbessern. Direct aber als solchen zu erkennen, wie Hr. Neesen angiebt, ist der Druckfehler durchaus *nicht*, im Gegenteil machen die Zahlen, wie sie da stehen, einen durchaus richtigen Eindruck.

Selbst aber wenn die jetzt angegebenen Zahlen dastünden, d. h. statt der 6 eine 35, so würden sie nicht *gegen* meine Pumpe zeugen, denn die Pumpe *ist keine meiner Pumpen*, es ist vielmehr eine Nachahmung, und zwar, wie hier beiläufig bemerkt sei, *eine nach dem Patentgesetz unerlaubte* Nachahmung meiner Pumpe. Dass aber dem so ist, weiss Hr. Neesen, denn ich habe dieselbe Pumpe, die er als „sehr vereinfacht“ rühmt, in meinen „Glossen“ p. 593 ausdrücklich als „nachgemacht“ bezeichnet und ihre Minderwertigkeit mit Hrn. Neesen's eigenen Zahlen belegt. Ich kann es also nur bedauern, dass Hr. Neesen seinen Druckfehler nicht eher be-

1) F. Neesen, Ann. d. Phys. 7. p. 693. 1902.

2) G. W. A. Kahlbaum, Ann. d. Phys. 6. p. 592. 1901.

richtigt hat, ich hätte damit nur einen weiteren Beleg für das Zweckdienliche dieser sehr „vereinfachten Nachahmung" gewonnen.

2. Die neuen Prüfungen des Hrn. Neesen. Da wird zuerst gesagt: „Für die Kahlbaum'sche Pumpe besonders ist eine kräftige Vorpumpe günstig (l. c. p. 695). Das ist absolut falsch! — Ich besitze gar keine anderen Vorpumpen als die kleinen Wasserstrahlpumpen, kann also andere gar nicht anwenden, und ist es mir bei den Prüfungen ganz gleichgültig, ob diese Pumpen bis 10, 12 oder 14, auch 16 mm ziehen, bei kleinen Räumen, bis etwa 500 cm^3, arbeiten die Quecksilberpumpen bis zum Druck von etwa 1 mm so schnell, dass es auf ein paar Millimeter mehr oder weniger abzusaugenden Druckes gar nicht ankommt.

Bei der Prüfung von acht Handpumpen, d. h. sämtlicher bisher gelieferter, der Nr. 29, 47, 49, 50, 72, 99, 104, 117, *die alle ganz ohne Vorpumpe* arbeiten, ergab sich als mittlere Leistung: Evacuirt wurden etwa 400 cm

in 15 Minuten auf 0,00025 mm Druck
in 30 „ „ 0,000063 „ „

Für die selbstthätigen Pumpen sind die entsprechenden Zahlen für 500 cm

in 15 Minuten auf 0,000165 mm Druck
in 30 „ „ 0,000069 „ „

Was soll nun da eine Behauptung, wie die obige, dass für meine Pumpe „*besonders eine kräftige Vorpumpe günstig*" sei?!

Genau das Gegenteil ist der Fall. Die Sprengelpumpen können von Anbeginn an gleich schnell arbeiten, bei den Kolbenpumpen dagegen empfiehlt es sich, solange noch viel Luft im Apparat ist, langsam zu arbeiten, den Kolben nicht ganz mit Quecksilber zu füllen, um den Bestand der Pumpe nicht zu gefährden. —

Die Messungen selbst nun, die Hr. Neesen in einer Tabelle auf p. 697 mitteilt, sind ganz bedeutungslos, die Resultate dementsprechend.

a) Weil man mit „*ziemlich scharf zu bestimmenden* Lichterscheinungen" (l. c. p. 695) keine *genauen* Messungen anstellen kann, und doch giebt Hr. Neesen die zur Verdünnung notwendige Zeit bis auf 6 Sec. genau an, z. B. 3,7 Min.,

9,2 Minuten! — Welches Auge kann wohl nach 10 minutenlangem Beobachten der Lichterscheinungen in einer Röntgenröhre das erste Aufflackern des grünen Phosphorescenzlichtes auf 6 Sec. sicher angeben! —

b) Weil jede auch nur geringe Verschiedenheit der Stromstärke das Auftreten der beobachteten Lichterscheinungen wegen der, von den Glaswandungen bei jeder elektrischen Beanspruchung sich lösenden Luftteilchen zeitlich verschiebt.

Hätte Hr. Neesen nicht mit der Pumpe gewechselt, sondern mit der gleichen Pumpe die gleiche Röhre unter sonst gleichen Umständen viermal hintereinander ausgepumpt, so würde er ein Bild erhalten haben ganz so, wie es die erste und letzte Columne seiner Tabelle zeigt. Die Schnelligkeit der Evacuation wächst mit der Zahl der schnell aufeinander folgenden Operationen, besonders bei gleichzeitigem Durchgehen des Stromes unter sonst ganz gleichen Umständen, d. h. wenn z. B. dabei die Temperatur des Apparates sich nicht ändert.

Natürlich behaupte ich keineswegs, dass die Versuche in der aufgeführten Reihenfolge angestellt sind, darüber weiss ich nichts — aber ich werte die gegebene Tabelle unter anderem auch dadurch, dass ich constatire: man kann, ohne mit der Pumpe zu wechseln, eine ganz analoge Tabelle zusammenstellen.

c) Weil „während des Versuches die Röhre dauernd erhitzt“ wurde. — Mit jeder Temperaturänderung wechselt der Druck im Apparate, gleichgültig wie lange derselbe erhitzt wird. Ich habe bis zu 600 Stunden ununterbrochen erhitzt und nach dieser Zeit noch diese Aenderung feststellen können. Mit dem Druckwechsel variirt aber auch die Zeit des Auftretens der Lichterscheinungen, die Hr. Neesen zum Vergleich heranzieht. Die Temperatur aber, bis zu welcher die Messröhre bei jedem der nicht nebeneinander hergehenden, sondern offenbar aufeinander folgenden Versuche erhitzt wurde, lag, da sie mit dem Druck der städtischen Leitung, auch bei Innehaltung sonst vollkommenster Gleichförmigkeit der Erhitzung, ständig wechselt, gar nicht in der Hand des Beobachters.[1])

1) Sollte ich hier in Bezug auf die Art der Erwärmung der Röhre von falschen Voraussetzungen ausgehen, bitte ich um Entschuldigung, auf directe Anfrage bei Prof. Neesen wurde mir aber bedeutet: „*diese sei Geheimnis*“.

Da somit in keiner Weise der Nachweis erbracht ist, dass immer unter sonst durchaus gleichen Umständen beobachtet wurde, man vielmehr das Gegenteil anzunehmen voll berechtigt ist, so geht, wie gesagt, dem Resultate des Vergleiches *jedwede Bedeutung ab.* —

Und nun die Tabelle des Hrn. Neesen selbst. Zunächst ist gar nicht festgestellt, ob der Verdünnungsgrad, von dem aus gezählt wird, auch für alle Pumpen der gleiche ist; d. h. es wird ein Wettrennen veranstaltet, bei dem nicht darauf Rücksicht genommen wird, dass alle Beteiligten vom gleichen Platz aus starten. Wenigstens wird in der Tabelle darüber nichts angegeben.

Die Zeiten, in der die vier Pumpen, I, meine Pumpe, II, III, IV drei Pumpen, nach Angabe des Hrn. Neesen das erste Ziel erreichen: „Bedeckung der ganzen Kathode einschliesslich Stiel mit blauem Licht", verhalten sich wie 70 : 37 : 35 : 35, d. h. da, *wo der Start unbekannt ist*, bleibt meine Pumpe um volle 100 Proc. zurück. Das Bild aber ändert sich sofort vom zweiten zum dritten Ziel, „Diffuswerden des blauen Lichtes" bis „vollständige Ausbildung einer schmalen Brücke positiven Lichtes um das negative Licht herum". Hier ist das Verhältnis der Zeiten wie 25 : 25 : 20 : 15. Also ist die Leistung der Pumpe II von meiner Pumpe bereits erreicht. Vollkommen umschlägt das Bild aber vom vierten zum fünften Ziel, „Erscheinen des grünen Phosphorescenzlichtes" bis „Auftreten von X-Strahlen". Da ist das Verhältnis I : II : III : IV wie 10 : 38 : 23 : 23. Es haben also, nach Hrn. Neesen's *eigenen Angaben*, um vom gleichen Ausgangspunkte aus das gleiche Ziel zu erreichen, *seine Pumpe II fast viermal so viel, seine Pumpen III und IV mehr als doppelt so viel Zeit als meine Pumpe gebraucht.* Addire ich nun den Zeitaufwand, der nötig war, um vom zweiten zum dritten und vom vierten zum fünften Ziel zu gelangen, so ist das Verhältnis 35 : 63 : 43 : 38. *Also auch darnach arbeitet meine Pumpe schneller als alle anderen.*

Diese Zahlen sind sämtlich der Tabelle des Hrn. Neesen ohne irgend welche Aenderung entnommen, der also mit seinen eigenen Angaben unter anderem auch nachgewiesen hat, *dass meine Pumpe seinen sämtlichen Constructionen überlegen ist.*

Das ergiebt sich, wie gesagt, aus Hrn. Neesen's eigenen Zahlen, nur habe ich nicht die ganze, sondern einzelne Phasen der durchlaufenen Bahn miteinander verglichen. Und dazu bin ich voll berechtigt, denn die Angabe des Zeitaufwandes vom unbekannten Start bis zum ersten Ziel scheint mir in gleicher Weise unsicher als die vom letzten Ziel bis zu einer Zeit, „*wo nach Ansicht des* Hrn. Burger *die Röhre zum Abschmelzen fertig war*" (l. c. p. 696).

Dass ich persönlich auf diese Zahlen überhaupt *gar nichts* gebe, habe ich schon oben betont, aber ich habe an der Hand derselben doch noch nachweisen wollen, dass aus ihnen keineswegs nur das heraus zu lesen ist, was Hr. Neesen darin gefunden haben möchte, sondern auch das gerade Gegenteil.

3. Hat Hr. Neesen noch einen principiellen Einwand gegen *meine* Messmethode. Er sagt: „Diese Methode" — Zusammenpressung eines bekannten grossen Volumens — „giebt nun, wenn man zunächst von etwaiger Verdichtung des Gases an den Wänden des Gefässes beim Zusammendrücken absieht, wohl den Druck im Volumometer, aber durchaus noch nicht den in den übrigen Teilen des luftleer zu machenden Raumes... Erst wenn das Volumometer *hinter* dem Recipienten angeordnet ist, wie das bei meinen früheren Vergleichsversuchen der Fall war, kann man sagen, dass die im Recipienten erreichte Verdünnung mindestens gleich der durch den Druckmessapparat angegebenen ist.

Daher ist der von Kahlbaum gezogene Vergleich, wonach eine seiner Pumpen 30 Min. zur Erreichung eines Verdünnungsgrades gebraucht, welchen eine von mir benutzte nicht einmal in 17 Stunden erreichte, ganz inhaltlos".

Soweit Hr. Neesen. Nur handelt es sich bei diesem Vergleiche einmal nicht um *eine* meiner Pumpen, sondern um den Mittelwert mit 30 derselben erreichter Resultate, die nach 30 Min. Arbeitens günstiger waren, als das von Hrn. Neesen mit einer seiner Pumpen in 17 Stunden erzielte Resultat.

Sonst sind die Einwendungen des Hrn. Neesen voll und ganz berechtigt, nur die eine Kleinigkeit hat er übersehen, nämlich dass nicht nur bei diesen 30, sondern bei allen

meinen, die Zahl 100 weit übersteigenden vergleichenden Messversuchen *mein Apparat genau die von ihm als allein richtig bezeichnete Anordnung hatte: das Volumometer zu hinterst;* sodass für alle diese Versuche sein Ausspruch gelten muss, *„dass die erreichte Verdünnung mindestens gleich der durch den Druckmessapparat angegebenen sein muss“.* —

Ich habe meine Glossen mit der Aufstellung von ein paar ganz allgemein gültigen Grundregeln geschlossen, die bei der Construction leistungsfähiger Quecksilberluftpumpen unbedingt befolgt werden müssen, nämlich: möglichst einfacher Aufbau, continuirlicher Betrieb, weite Leitungsröhren, und für die Tropfpumpe lange Fallröhren bei genauem Abstimmen von Zu- und Abfluss. Darf ich *hier* zum Schluss Hrn. Neesen über die einzig zulässige Art der vergleichenden Prüfung der Leistungsfähigkeit aufklären? Diese ist allein: die Evacuation des gleichen, stets mit dem gleichen Leitungsrohre und dem gleichen dazwischen gelegten Trockenapparate versehenen Volumometers, unter Vermeidung jedweder Erhitzung wie auch elektrischer Entladung im Vacuum. Nur unter Befolgung dieser Grundregeln wird es Hrn. Neesen gelingen, vergleichbare Resultate zu erzielen, denn ganz allein auf diese Weise wird es ihm möglich sein, die für einen zu ziehenden Vergleich nun einmal unerlässlichen, absolut gleichen Umstände jedesmal und einwandfrei wieder zu gewinnen.

Sollte es Hrn. Neesen unter Beachtung der von mir aufgestellten Grundsätze gelingen, seine langjährigen Bemühungen durch die Construction einer tadellos wirkenden Pumpe zu krönen — aber sie muss auch wirlich so wirken und nicht wie die auf p. 696 seiner Bemerkung unter II aufgeführte nur „eigentlich“ so arbeiten sollen, es aber nicht thun — und ihre Ueberlegenheit auf dem angegebenen Wege nachzuweisen, so werde ich der erste sein, der ihm zu seinem Erfolge neidlos, nein dankbar beglückwünscht.

Basel, 6. April 1902.

(Eingegangen 10. April 1902.)

16. *Bemerkung zu der von Hrn. Denizot gegebenen Ableitung des zweiten Hauptsatzes; von W. Voigt.*

In diesen Annalen[1]) findet sich eine Abhandlung von Hrn. Denizot, welche zu zeigen versucht, dass man zu der Clausius'schen Formel für den zweiten Hauptsatz gelangen kann, ohne Körper von speciellen bekannten Eigenschaften, wie z. B. die idealen Gase, heranzuziehen. Der Nachweis beruht indessen auf einem leicht erkennbaren Trugschluss.

Der Verfasser bildet die Differentialgleichung für den integrirenden Factor g des Differentialausdruckes für die Wärmeaufnahme, der aus der Energiegleichung folgt, und reducirt dieselbe nach der bekannten, für die Lagrange'sche partielle Differentialgleichung geltenden Regel auf die beiden simultanen Gleichungen

$$\frac{d t}{\frac{\partial u}{\partial v}+p}=\frac{d v}{-\frac{\partial u}{\partial t}}=-\frac{d \ln g}{\frac{\partial p}{\partial t}},$$

in denen u, v, p die gewöhnlichen Bezeichnungen sind.

Er interpretirt

$$-d \ln g=\frac{\frac{\partial p}{\partial t} d t}{\frac{\partial u}{\partial v}+p}$$

als den Wirkungsgrad eines zwischen den Temperaturgrenzen t und $t-dt$ verlaufenden Carnot'schen Kreisprocesses; er glaubt, in dessen aus der obigen Gleichung folgendem *zweiten* Wert

$$-d \ln g=\frac{\frac{\partial p}{\partial t} d v}{+\frac{\partial u}{\partial t}}$$

1) A. Denizot, Ann. d. Phys. 7. p. 358. 1902.

einen Widerspruch mit dem vorhergehenden zu finden, weil ***bei dem betrachteten Kreisprocess*** (nach seiner Ansicht)

$$\frac{\partial u}{\partial t}\, d t = 0$$

wäre, und meint, dass dessen Beseitigung die Annahme

$$\frac{\partial \ln g}{\partial v} = 0$$

erfordere, wodurch sich dann g als Function der Temperatur t allein ergeben würde.

Dies ist aber irrig. Eine Deutung der obigen Doppelgleichung, die auf einen Widerspruch führt, ist eben keine zulässige Deutung, und die von Hrn. Denizot auf Grund des *ersten* Wertes von $d \ln g$ versuchte muss gemäss dem *zweiten* corrigirt oder modificirt werden. Die aus den beiden Ausdrücken für $d \ln g$ resultirende Beziehung

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} + p\right) d t + \frac{\partial u}{\partial t}\, d v = 0$$

sagt hierfür aus, dass die Zustände (v, t) und $(v - d v,\ t - d t)$ auf einer Adiabate liegen. Die Deutung giebt aber — wie dies nicht anders sein kann — überhaupt keinerlei neue Beziehung und damit wird meines Erachtens die ganze Schlussreihe der Denizot'schen Ableitung hinfällig.

Göttingen, 14. April 1902.

(Eingegangen 15. April 1902.)

17. *Das Elasticitätsmodul von Metallen bei niedrigen Temperaturen; von William Sutherland.*

In diesen Annalen veröffentlichte Schaefer[1]) einige Versuchsergebnisse über die Rigidität und Young's Modul verschiedener Metalle bei niedrigen Temperaturen, nämlich bei — 186° C. (dem Siedepunkt flüssiger Luft) und bei — 70° C. Schaefer's Resultate weichen so sehr von den Folgerungen ab, welche ich in meiner Schrift „Kinetic Theory of Solids"[2]) gemacht habe, dass einige Bemerkungen meinerseits notwendig sind.

Schaefer's Methoden sind, kurz zusammengefasst, die folgenden:

Um die Rigidität eines Drahtes zu messen, macht er ihn zur Axe eines Cylinders von durchlochtem Aluminiumblech, mit dessen einem Ende er den Draht fest verbindet. Den Cylinder taucht er in eine mit flüssiger Luft gefüllte Dewar'sche Röhre ein, deren Inhalt mit dem Draht durch die Löcher im Cylinder in Berührung tritt. Das obere Ende des Cylinders, welche über die Dewar'sche Röhre hinausragt, ist so mit einem Rahmen verbunden, dass beide ein solides Ganze bilden von genügendem Beharrungsvermögen, um die nötigen torsionalen Schwingungen für die dynamische Messung der Rigidität abzugeben.

Um das unbekannte Moment der Trägheit zu entfernen, wird zuerst die Dauer der Schwingungen in der gewöhnlichen Weise gemessen, und nochmals, nachdem das Trägheitsmoment um eine bekannte Quantität vergrössert worden ist. Die Rigidität wird dann aus der Differenz der Quadrate der beiden Schwingungsperioden gefunden. Um zu untersuchen, ob flüssige Luft diesen Unterschied der Quadrate beeinflusst, wurden die Perioden gemessen, einmal mit einer leeren und

1) C. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 220. 1901.

2) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) 32. p. 31. 1891.

dann mit einer mit Wasser gefüllten Dewar'schen Röhre. Da der Unterschied in beiden Fällen der gleiche war, so wurde angenommen, dass mit flüssiger Luft in der Dewar'schen Röhre der Unterschied zwischen den Quadraten der beiden Schwingungsperioden derselbe wäre, wie mit der leeren Röhre und dem Draht bei der Temperatur von siedender flüssiger Luft.

Es sollte hier aber berücksichtigt werden, dass flüssige Luft viel beweglicher als Wasser ist, und obendrein, dass sie kocht, wodurch die Verhältnisse so ungleich werden, dass die Richtigkeit dieser Annahme sehr zweifelhaft ist. Es wurde auch thatsächlich gefunden, dass das starke Aufwallen in der Dewar'schen Röhre der Mischung von Kohlensäure und Aether, welche gebraucht wird, um die Temperatur von — 70° C. zu erlangen, diese Versuchsmethode sehr unzuverlässig macht. Es wurde deshalb für diese Temperatur eine statische Methode zum Messen der Rigidität benutzt.

Mit Kupfer fand man, dass bei der Temperatur von flüssiger Luft diese statische Methode dieselben Resultate bezüglich Rigidität ergab, wie die dynamische Messung. Die Schlussfolgerung scheint gewesen zu sein, dass dieses Resultat den Gebrauch der dynamischen Methode mit flüssiger Luft in der Dewar'schen Röhre berechtigt, trotz den Misserfolgen, die sich bei dem Kochen von Kohlensäure mit Aether ergeben haben.

Von den erlangten Resultaten nach Anwendung der statischen Methode bei — 70° C., der dynamischen bei — 186° C. und nach Gebrauch beider Methoden bei 20° C. schliesst Schaefer, dass Rigidität innerhalb der Grenzen seiner Versuche eine lineare Function der Temperatur ist.

Dies steht im directen Gegensatz zu meiner Formel für alle Metalle:

$$\frac{n}{N} = 1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2, \tag{1}$$

worin n die Rigidität bei der absoluten Temperatur Θ, N die Rigidität beim absoluten Nullpunkt und T der absolute Schmelzpunkt ist. Diese Formel repräsentirt nun die Versuchsresultate für Metalle von $\Theta = 273$ bis $\Theta = 373$ und $\Theta = 474$ und nimmt ebenfalls die Rigidität beim Schmelzpunkt gleich

Null an, wie es sein sollte, liefert also einen guten Grund für die Annahme, dass es bis zum absoluten Nullpunkt so weiter fortgeht.

Bei den bekannten grossen Schwierigkeiten, welche das Messen der Temperatur-Coefficienten von Elasticitätsmodulen durch statische Methoden in sich birgt, dürfen Schaefer's Resultate für die linearen Verschiedenheiten der Rigidität nicht ohne weitere und unanfechtbare Versuche angenommen werden. Meines Erachtens ist daher auf die statischen Versuche vorläufig weniger Gewicht zu legen, als auf die Ergebnisse der dynamischen Methode bei 20° C. und — 186° C.

Wenn n_1 und n_2 gleich den Rigiditäten bei diesen Temperaturen, welche absolut gleich Θ_1 und Θ_2 sind, dann ist nach Schaefer's linearen Gesetzen

$$\frac{n_1 - n_2}{n_1} = \frac{a(\Theta_2 - \Theta_1)}{1 - a\,\Theta_1}.$$

Hierin ist a der Temperatur-Coefficient, während die Werte von $(n_1 - n_2)/n_1(\Theta_2 - \Theta_1)$ für die Metalle aus Schaefer's Tabellen zu nehmen sind.

Nach (1) ist jedoch

$$\frac{n_1 - n_2}{n_1(\Theta_2 - \Theta_1)} \cdot \frac{T^2 - \Theta_1^2}{\Theta_2 + \Theta_1} = 1.$$

Die folgende Tabelle enthält Schaefer's Werte für $10^6(n_1 - n_2)/n_1(\Theta_2 - \Theta_1)$, ebenso seinen Wert für $T - 273$ und in der letzten Reihe die Werte von $(n_1 - n_2)(T^2 - \Theta_1^2)/n_1(\Theta_2^2 - \Theta_1^2)$, welche ich mit $\Theta_1 = 293$ und $\Theta_2 = 87$ berechnet habe.

	Pt	Pd	Fe	Ni	Au	Cu	Ag	Al	Zn	Pb
	178	270	303	328	301	449	821	2472	4837	7867
$T - 273$	1765	1600	1500	1400	1070	1100	970	645	619	327
	1,9	2,4	2,4	2,35	1,4	2,1	3,2	4,9	9,0	5,6

Die Zahlen der letzten Reihe haben statt des Wertes 1 meistens einen solchen von fast 2, obgleich sie bei abnehmendem Schmelzpunkt rasch zunehmen. Ich erkläre diesen Mangel an Uebereinstimmung durch den Einfluss der flüssigen Luft bei — 186° C., welcher eine Abweichung herbeiführt zwischen dem Unterschied der Quadrate der Schwingungsperioden und dem wahren Wert im Vacuum bei der gleichen Temperatur.

Die flüssige Luft scheint einen Fehler in $(n_1 - n_2)/n_1$ zu verursachen, welcher desto grösser ist, je kleiner n_1 ist.

Für das Young'sche Modul machte Schaefer seine Messungen nach der gewöhnlichen statischen Methode, d. h. durch Anhängen von Gewichten an den Draht.

Wie ich schon in meiner „Kinetic Theory of Solids" erwähnt habe, hat sich aber diese Methode für die Feststellung der Temperaturveränderung von Young's Modul sehr unzuverlässig erwiesen. Bei Anwendung von Kupffer's dynamischer Methode fand ich, dass q, Young's Modul irgend eines Metalles bei der Temperatur Θ, Q, der Modul bei absoluter Nulltemperatur, und T, der absolute Schmelzpunkt, verwandt sind, und zwar durch die Formel

$$\frac{q}{Q} = 1 - 0{,}823\,\frac{\Theta}{T}. \tag{2}$$

Schaefer findet, dass q sich linear verändert, je nach Θ, und giebt die Werte für $(q_1 - q_2)/q_1(\Theta_2 - \Theta_1)$, worin q_1 und q_2 Werte sind für q bei $\Theta_1 = 273 + 20$ und $\Theta_2 = 273 - 186$. Nach (2) sollte es aber sein

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1(\Theta_2 - \Theta_1)}\,(T - 0{,}823\,\Theta) = 0{,}823.$$

In der folgenden Tabelle gebe ich Schaefer's Werte für

$$10^6 (q_1 - q_2)/q_1(\Theta_2 - \Theta_1)$$

und auch

$$(T - 0{,}823\,\Theta)(q_1 - q_2)/q_1(\Theta_2 - \Theta_1)$$

mit denselben Werten von T wie in der obigen Tabelle.

Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	Ag	Al
73	198	225	246	363	765	2132
0,13	0,33	0,35	0,36	0,42	0,78	1,48

Die meisten Zahlen in der letzten Reihe ergeben weniger als die Hälfte von 0,823, welches nötig ist, um die Richtigkeit von (2) zu bestätigen. Je kleiner das Modul eines Metalles, desto grösser ist die Abweichung, was ich in der Hauptsache auf die Ungenauigkeit der statischen Methode zurückführe.

Schaefer giebt das Verhältnis an zwischen Poisson's Ratio eines Metalles bei irgend einer Temperatur, seiner Rigidität und Young's Modul (welch' letztere er für lineare

Functionen der Temperatur hält), nimmt dann $^1/_2$ als den Wert von Poisson's Ratio beim Schmelzpunkt an und erhält so eine Gleichung für die Schmelztemperatur, welche für sechs der Metalle Resultate liefert, die den wirklichen sehr nahe kommen.

Diese Berechnung ist jedoch gänzlich illusorisch, denn wenn er seinen Ausdruck für die Rigidität unabhängig und unter der Bedingung anwendete, dass die Rigidität beim Schmelzpunkt gleich Null ist, so würde er Temperaturen erzielen, die von den wirklichen um Tausende von Graden abweichen.

In der That sagt Schaefer selbst, dass kein folgerichtiger Schluss aus der Uebereinstimmung von Berechnung und Versuchen in den sechs erfolgreichen Fällen gezogen werden kann.

Bei gegenwärtigen Verhältnissen der Theorie von festen Körpern sind Messungen des Elasticitätsmoduls bei niedrigen Temperaturen stets wertvoll, aber es scheint mir, dass in Schaefer's Arbeiten die Methode zur Ueberwindung der grossen experimentellen Schwierigkeiten noch nicht vollkommen genug war, um dieselbe Genauigkeit zu erzielen, wie sie bei höheren Temperaturen bereits erreicht worden ist.

Melbourne, Januar 1902.

(Eingegangen 2. Februar 1902.)

18. *Bemerkung zu meiner Mitteilung: „Ueber die Bedeutung auf- und absteigender Luftströme für die atmosphärische Elektricität“; von F. Linke.*[1]

Bei dem Versuche, eine Erklärung für eine sicher beobachtete Erscheinung zu finden, ist mir leider ein Ueberlegungsfehler untergelaufen. Natürlich bleibt nicht das *Potential* eines Körpers, der im elektrischen Felde eines anderen sich in der Richtung der Kraftlinien bewegt, constant, sondern seine *Potentialdifferenz* mit der Umgebung.

Da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so ziehe ich die Mitteilung einstweilen zurück.

---

1) F. Linke, Ann. d. Phys. 7. p. 231. 1902.

(Eingegangen 11. Mai 1902.)

19. *Bemerkung zu meinem Aufsatz: „Ueber den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen bei der Reflexion erleiden"; von E. Gehrcke.*[1])

Zu obengenannter Arbeit möchte ich bemerken, dass die auf p. 87 wiedergegebenen Abbildungen der Fluorescenzflecke zwar das Spectrum der reflectirten Strahlen erkennen lassen, aber leider die Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Reflectoren nicht zum Ausdruck bringen. In meiner der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften (Sitzungsberichte, p. 461—467, 1901) vorgelegten Mitteilung sind bessere, wenn auch nicht völlig befriedigende Reproductionen enthalten.

1) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 8. p. 81—93. 1902.

(Eingegangen 18. Mai 1902.)

Druckfehler-Verbesserung

in dem Aufsatz von F. Braun: „Ueber die Erregung stehender elektrischer Drahtwellen etc.".

Dieser Band, p. 206 Zeile 5 von oben lies „gleich stark" statt „sehr stark".

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Funkeninduktoren für Gleichstrom mit veränderlicher Selbstinduktion für jede Spannung bis 250 Volt durch Induktionskommutator nach Kohl; für **Wehnelt-Unterbrecher** mit einem oder **mehreren Kontaktstiften; gleichgut** geeignet für **Anwendung weicher, mittelweicher** oder **harter** Röntgenröhren; für **ganz langsame** und **allerschnellste** Unterbrechungen verwendbar; die Einrichtung ermöglicht grösste **Schonung** der Röntgenröhren bei sehr geringem Stromverbrauch und liefert **grossartige Durchleuchtungen.** Bei Anwendung der **Schaltung** für **mittelweiche Röhren** kann **jeder rotierende Unterbrecher** in **voller Leistung** betrieben werden.

Singende Bogenlampe.

Bestehend aus Mikrophon auf Stativ, Drosselspule u. einfachem Handregulator ℳ 120.—
Vorschaltwiderstand f. 110 Volt, 10 Amp. ℳ 29.—
Derselbe für 220 Volt ℳ 10.— mehr.
Diese Widerstände können wegfallen, wenn schon vorhanden.

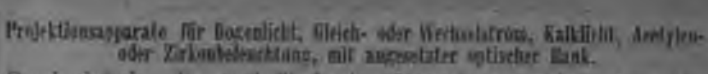
Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. Wehnelt, sowie dazu geeignete Funkeninduktoren und Röntgenröhren.

Neu! **Röntgenröhren,** *Neu!*

speziell für den **Elektrolyt-Unterbrecher** hergestellt.

Dieselben ermöglichen Beckenaufnahmen in 10—20 Sekunden.



Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

Durch einfache, aber vortheilhafte Anordnung ist es möglich, einen derartigen Apparat mit guter Optik schon zu sehr mässigem Preise zu liefern.

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Referenzen von Universitäten, technischen Hochschulen, Gymnasien, Realgymnasien etc. stehen zu Diensten. Bis jetzt sind ca. 450 Einrichtungen geliefert worden.

☛ *Spezial-Listen auf Wunsch.* ☚

Illustrirte Preislisten und Aufgabe von Referenzen auf Verlangen.

Mit einer Beilage von R. Fuess in Steglitz-Berlin.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1902. № 7.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 3.

(DER GANZEN REIHE 313. BANDES 3. HEFT.)

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT FÜNF TAFELN.



LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(Ausgegeben am 17. Juni 1902.)

Inhalt.

Seite

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude,** zu senden. Seine Adresse ist **Giessen,** Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1902. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 8.

1. *Photographische Darstellung der Schwingungen von Telephonmembranen;*

von Robert Kempf-Hartmann.

(Hierzu Taf. II—VI.)[1]

Im Februar 1901 betraute mich Hr. Professor W. Wien mit der Aufgabe, mittels meiner bereits vorhandenen instrumentellen Einrichtungen zur photographischen Darstellung der Schwingungen elastischer Körper diejenigen akustischen Vorgänge im Telephon objectiv darzustellen, welche sich beim Oeffnen und Schliessen eines wellenförmigen Stromes, z. B. eines intermittirenden Gleichstromes, abspielen. Die Anregung zu dieser Frage gab eine im psychologischen Institut der Universität Würzburg angestellte, unter Leitung von O. Külpe ausgeführte Untersuchung von Wrinch[2]), worin das Telephon benützt wurde, um gleichmässige Töne von bestimmter Zeitdauer herzustellen. Hierbei war es notwendig, darüber ins Klare zu kommen, ob die durch die Dauer eines Stromschlusses für eine bestimmte Zeit hörbaren Telephontöne die objective Dauer des Stromschlusses richtig reproduzierten.

Zu diesem Zwecke wurden von einer automatisch wirkenden Einschaltevorrichtung auf kurze Zeiten, z. B. $^1/_2$ oder $^1/_4$ Secunde, die von einem Stimmgabelunterbecher herrührenden wellen-

1) Der Verlauf der Aufnahmen vollzieht sich in den Lichtdrucktafeln von *rechts nach links*. Aus äusserlichen Gründen habe ich davon abgesehen, die Nummernbezeichnung am rechten Ende der Aufnahmen anzubringen. Die Lichtdrucke sind bei Kühl & Cie, Frankfurt a. M., hergestellt. Die Symmetrie in der Gruppirung konnte nur annähernd erreicht werden, weil darauf bei den Originalaufnahmen noch keine Rücksicht genommen wurde, indem ursprünglich die Reproduction der Curven durch Holzschnitt geschehen sollte.

2) Welche in den „Philosophischen Studien“ von Wundt erscheinen soll.

förmigen Ströme in ein Bell-Telephon geschickt, dessen Membran durch aufgedrücktes Gummi gedämpft war, um die Intensität des Tones abzuschwächen. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob man den Verlauf des erzeugten Klanges für die ganze Zeitdauer als homogen ansehen durfte, oder ob dynamische bez. qualitative Unterschiede bei den ersten und letzten Schwingungen sich derart von dem Charakter des andauernden Tones abhoben, dass deren psychologische Wirkung nicht mehr vernachlässigt werden könnte.[1])

Solche Vorgänge objectiv darzustellen, verlohnt sich nicht nur aus den angeführten Gründen, vielmehr können sie geeignet sein, auch für die Beurteilung unwillkommener Erscheinungen, wie sie beim gewöhnlichen Gebrauch des Telephons zur Uebertragung der Sprache alltäglich vorkommen, einen Anhalt zu bieten. Auch hierbei spielen periodische Kräfte, seien es nun die Luftwellen selbst oder die durch das Mikrophon producirten Stromschwankungen, stets die Rolle einer erregenden Kraft, und auch hier wird bis zu einem gewissen Grade durch die Trägheit des Anklingens der Membranen (meistens sowohl der des Mikrophons als auch der des Telephons) sowie ihrer Neigung, in irgend einer Weise nachzuklingen, ein ungewünschter Effect auf die Tonwahrnehmung vorhanden sein, zumal wenn rapide Aenderungen in der Beschaffenheit der erregenden Kräfte vor sich gehen, nicht zum mindesten bei dem durch zu lautes Sprechen herbeigeführten Abreissen der Mikrophonmembran bez. der daran befestigten Kohlenstücke von den übrigen Stromleitern.

Nun sind zwar theoretische Untersuchungen über An- und Abklingen von gedämpften elastischen Körpern unter dem Einflusse harmonischer Erregungskräfte längst angestellt worden, bereits von v. Helmholtz[2]). Ungeachtetdessen hoffe ich durch

1) Hierbei soll die nicht ganz selbstverständliche Annahme vorausgeschickt werden, dass das Einschalten des Erregerstromes für die Membran keine Rückwirkung auf die Unterbrechungsvorrichtung selbst ausübt. Benützt man dagegen z. B. den Extrastrom eines Stimmgabelunterbrechers an Stelle eines besonders unterbrochenen neuen Stromes, so kann eine erhebliche Verminderung der Amplitude der Stimmgabel und damit eine Aenderung der Wirkung des Oeffnungsstromes eintreten.

2) H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen p. 235 u. 643 1896.

die experimentelle objective Darstellung einiger komplicirter Vorgänge, wie sie allerdings schon bei den einfachsten Verhältnissen auftreten, einen nicht überflüssigen Beitrag zur Erleichterung ihrer Vorstellung zu liefern.

Die erschöpfende Behandlung des Stoffes erfordert mehr Arbeitsaufwand, als mir wegen der Dringlichkeit meiner laufenden physikalischen Untersuchungen möglich war.

Was die Methode der photographischen Aufzeichnung der Membranschwingung anbelangt, so blieb ich bei den Einrichtungen, die sich bei meinen bisherigen Versuchen als vorteilhaft erwiesen hatten:

Das Licht einer Bogenlampe wird durch eine achromatische Linse von ca. 30 cm Brennweite auf ein punktförmiges Diaphragma konzentriert; dieses Diaphragma steht im Brennpunkte eines zweiten sehr präcisen Linsensystems von 56 cm Brennweite. Das nunmehr parallele Licht fällt auf einen Hohlspiegel, der mit dem schwingenden Gegenstand (Membran) starr verbunden ist. Dort wird es wieder convergent gemacht, auf einen Planspiegel geworfen, der unter 45° zu der Richtung des Strahles steht und das Licht auf die Oberfläche eines rotirenden Cylinders schickt, auf welcher Celluloidfilms aufgespannt werden.[1] Das Aufspannen kann durch Gummibänder oder mittels Klebwachs (terpentinhaltiges zähes Gemisch) geschehen. Die Trommel hat einen Umfang von genau 100 cm; sie wird durch einen Elektromotor mit Fliehkraftregulator (von A. Schöller, Frankfurt a. M.) angetrieben. Dieser Motor steht getrennt vom Untergestell der Trommel; die Uebertragung geschieht durch ein mehrfaches Vorgelege mit dünnen Schnurläufen. Eine am Rande der Trommel befindliche Contactfeder bethätigte an der gewünschten Stelle das Oeffnen eines Objectivverschlusses und das nach einem einmaligen Umgang erforderliche Schliessen. Einzelheiten der Construction sollen hier nur soweit unbedingt notwendig beschrieben werden, weil ein ausführlicher Bericht gelegentlich

1) Ich benutzte ausschliesslich sog. „planliegende Celluloidfilmsfolien, 0,25 mm dick, die mir in jeder Quantität von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin (SO., 36) innerhalb 10 Tagen frisch geliefert wurden. Das Material ist ausgezeichnet, hinreichend empfindlich und fleckenlos; auch wegen seiner Haltbarkeit kann ich es sehr empfehlen.

einer anderen Veröffentlichung bevorsteht. Ueber die Auswahl und die Behandlung der Spiegel will ich an den betreffenden Stellen ausserdem im Anhang Eingehenderes mitteilen, zumal ich damit mehrfach geäusserten Wünschen entgegenkomme.

Im übrigen will ich nicht unterlassen, auf Uebelstände und Constructionsmängel der Hilfsapparate hinzuweisen, die sich namentlich gleich bei den ersten Untersuchungen bemerkbar machten.

I. Ueber die Schwingungsvorgänge der Telephonmembran beim Ein- und Ausschalten eines wellenförmigen Stromes.

(Hierzu Tafel II.)

Die Aufgabe, den Zeitpunkt zu bestimmen, von welchem ab sich der Schwingungsvorgang periodisch vollkommen gleichartig wiederholt, scheint an sich keine Schwierigkeiten zu enthalten. Dem ist in der That so, sobald man sich damit begnügt, das Photogramm des gesamten Schwingungsvorganges zu entwerfen, dabei aber auf ein besonderes Protocoll des zeitlichen Eintrittes bez. des Verschwindens der erregenden Kraft verzichtet. Ich wollte aber gerade diese kritischen Augenblicke durch eine Zeitmarke festhalten. Geeignet erschien mir dazu ein magnetisches Relais, welches ich schon früher einmal mit Vorteil zum Anzeigen von halben Secunden benützt hatte.[1])

Der federnde Anker sollte nach dem Verlassen seiner Ruhestellung ein zweites, dicht neben dem ersten liegendes punktförmiges Diaphragma für den Lichtdurchgang freigeben, und nach dem Erlöschen des magnetischen Anzuges wieder verschliessen. Die Latenzzeit des Relais hätte man ohne grössere Schwierigkeiten genau bestimmen können, z. B. durch Niederdrücken eines Stromschlüssels, dessen Bewegung und Endstellung im Moment des Stromschlusses mittels Spiegel auf die wandernde Platte aufgezeichnet worden wäre. Diese Zeit hätte — wenn von constanter Dauer — beliebig lang sein dürfen.

Um dieses Relais gleichzeitig mit dem Telephon einzuschalten, bez. beim Ausschalten nochmals zu bethätigen, liess

1) R. Kempf-Hartmann, Elektrotechn. Zeitschr. 22 p. 9. 1901.

ich an einem 2 m hohen Gestell aus hölzernen Schienen einen schlittenartigen Holzklotz heruntergleiten. Der Schlitten trug beiderseits Schleifbürsten aus Bronzefedern, in welche durch ein biegsames Kabel der intermittirende Gleichstrom von 70 Volt (Accumulatorenbatterie), bez. ein kontinuierlicher Strom von 60 Volt geleitet wurden. Am unteren Ende der Schienenführung befanden sich an der Innenwand der Holzleisten Längsstreifen aus Bronzefederband, von denen das eine (ca. 50 cm lang) mit dem Telephon in Verbindung stand; das Relais aber war mit zwei kleinen (ca. 5 cm langen) Bandstücken verbunden, deren Anfänge um die Länge des grossen Bronzebandes auseinanderlagen. Das Relais hatte nur 2 Ω Drahtwiderstand, es lagen aber noch 100 Ω bifilar vorgeschaltet, um die Latenzzeit zu verkleinen.

Es galt jetzt nur noch, eine zeitliche Beziehung zu finden zwischen der Umlaufsgeschwindigkeit der Trommel und der Fallgeschwindigkeit des Schlittens. Aber gerade hierbei stellten sich Schwierigkeiten ein, weil der Schlitten infolge der Reibung (Bürsten) sehr unregelmässig ins Rutschen kam; auch das Hinunterstossen mit beträchtlicher Anfangsgeschwindigkeit konnte keinen gleichmässigen Verlauf herbeiführen.[1]) Es gelang mir nicht (trotz trefflicher Hülfeleistung des Hrn. stud. Käsbohrer) den Vorgang, der etwa $^1/_6$ Sec. dauerte, gerade dann sich abspielen zu lassen, wenn das aufgespannte Film der Belichtung ausgesetzt war. Die Trommel lief damals mit einer Geschwindigkeit von 1 Umdrehung pro Sec., d. i. eine Peripheriegeschwindigkeit von 1 m pro Sec. Eine Periode des intermittirenden Stromes von $^1/_{100}$ Sec. würde demnach 10 mm Länge beanspruchen, also annähernd sich auf das Mindestmaass beschränken. Ein um nur $^1/_4$ Sec. unpünktlicher Eintritt der Telephonerregung hätte erfordert, das Film beiderseits um 25 cm zu verlängern. Eine derartige Vergrösserung musste aber aus verschiedenen Gründen unzweckmässig erscheinen. Einmal wird das immerhin wertvolle Material nur ungenügend ausgenützt, dann ist auch die Behandlung langer

---

1) Es erwies sich hierbei als notwendig, den Schlitten auf einem Wattepolster aufzufangen und das Zurückschnellen, wobei sich die Bürsten verbogen, durch Einschnappfedern zu verhindern.

Filmsstreifen recht unbequem; schliesslich war es auch erwünscht, wegen der Uebersichtlichkeit die einzelnen Gruppen geordnet untereinander zu haben, ganz abgesehen von den Missständen, die einer Reproduction der Curven im Wege gestanden hätten. Die Trommel konnte behufs Untereinanderlagerung der Aufnahmen auf der gleichen Filmsfolie senkrecht zu ihrer Umlaufsrichtung verschoben werden.

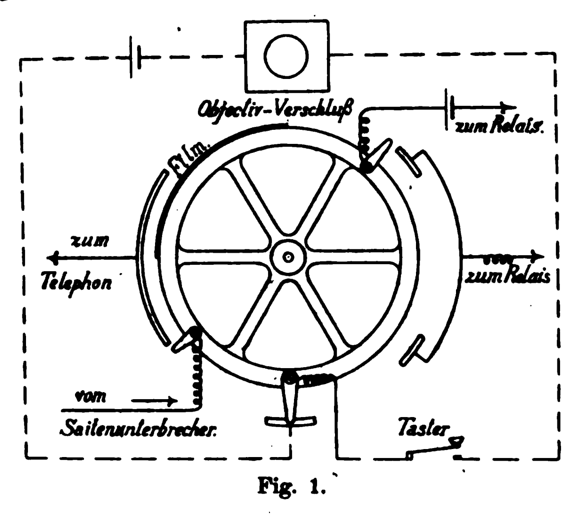


Fig. 1.

Aus diesen Gründen wurden der Trommel selbst die sämtlichen Functionen des Schlittens übertragen. Ihr blechernes Schutzgehäuse liess noch genügend Platz, um am Rande der Trommelräder Contactfedern anzubringen, die in ähnlicher Weise, wie die Bürsten des Schlittens, beiderseits an Bronzebändern vorüberschleifen sollten. Das Einstellen der Contacte konnte hinreichend genau, auf mindestens 0,3 mm vorgenommen werden. Bei einer genügend raschen Umlaufsgeschwindigkeit (1,5 mal pro Sec.) belief sich ein solcher Fehler auf etwa $^1/_{50}$ Periode, konnte demnach vernachlässigt werden. Ein Nebenschluss zu den Oeffnungsstellen des Relaisstromkreises schwächte den Oeffnungsfunken. Uebrigens zeigte sich — ungeachtet des starken Eindruckes auf das Auge im dunkeln Raume — niemals ein schädlicher Einfluss des Funkenlichtes, solange nicht directe Streiflichter auf das Film fielen; in diesen Fällen lassen sich ja auch Schutzbleche und dergl.

anbringen. Ein Abbrennen der Contactfedern stand in Anbetracht der grossen Geschwindigkeit des Oeffnens nicht zu befürchten.

Soweit functionirte die verbesserte Einrichtung ganz zuverlässig; aber in unliebsamem Gegensatze zu den sonstigen Genauigkeiten stand die sehr beträchtliche Latenzzeit des Relais, etwa 0,004 Sec. Auf eine wesentliche Verminderung, etwa auf den 4. Teil, war nicht zu hoffen. Es hätte höchstens der kleine Weg herabgesetzt werden können, den der Anker zurücklegen musste um das zweite Lichtbild zur Zeitmarkirung zu öffnen. Nun war es aber notwendig, dass gerade dieses Freiwerden des Spaltes möglichst plötzlich geschah; um die Geschwindigkeit zu fördern, sollte sogar der Anker erst etwa 2 mm zurückgelegt haben, um dann mit voller Wucht einen federnden Verschluss beiseite zu schieben.

Aber abgesehen von der an und für sich hohen Latenzzeit blieb diese nur jeweils am Anfang und am Ende constant, sie war aber am Ende grösser als am Anfang und zwar um 0,003 Sec. Ein Einstellfehler von 2 mm blieb ausgeschlossen und dass bei schnellem Laufen der Trommel irgend eine mechanische Störung entstanden, ist nicht anzunehmen. Möglicherweise kommen Schwingungen in Betracht, welche der Anker ausführte, trotzdem er von einem Gummipolster aufgefangen wurde; die eigentliche Ursache habe ich nicht aufgefunden, gelegentlich werde ich ihr nachspüren, damals aber erwies es sich als unnötig, weil die Aufnahme selbst so charakteristisch alle Stadien erkennen liess, dass das Relais überhaupt überflüssig wurde.

Nachfolgende Abbildungen, Figg. 2 I, 2 (II), 2 II u. 2 (II), werden dafür den Beweis liefern.

Da Hr. Professor Külpe sein Telephon, das ich unter Berücksichtigung der obwaltenden Verhältnisse hätte untersuchen müssen, nicht entbehren konnte, so zog ich einen Hörer mit Hufeisenmagnet dem Bell'schen einpoligen System vor, weil bei anderen Telephonen fast ausschliesslich geschlossene Magnetsysteme Verwendung finden.

Das anfänglich gebrauchte dosenförmige Telephon von Hartmann & Braun wird hauptsächlich zu Messzwecken (Wheatstone'sche Brücke etc.) benutzt. Die Polschuhe sind

deshalb mit einer für diesen speciellen Zweck geeigneten Wicklung von nur 3 Ω Widerstand versehen. Die Membran liegt zwischen zwei abgedrehten Ringen eingeklemmt. Durch Drehen dieser beiden Ringe in einem Gewinde kann man die Membran den Polenden etwas nähern oder entfernter stellen. Bei normaler Stellung — eine solche wurde zunächst innegehalten, erfährt die Membran bereits eine merkliche Durchbiegung nach innen. Nähert man die Membran soweit als möglich, so genügt ein leiser Druck, um sie an den Magneten anschlagen zu lassen, wo sie haften bleibt. Die entgegengesetzte Verschiebung — also der weiteste Abstand — macht sich nicht so auffallend bemerkbar. Solche Einstellungsmöglichkeiten bieten die meisten modernen Hörer, so z. B. auch die der Reichspost (Siemens & Halske). Die Membran des Telephons von Hartmann & Braun hat einen Durchmesser von 68 mm, von welchem für den eingeklemmten Rand beiderseits je 3 mm abzuziehen sind, sodass für den Durchmesser der wirklich frei schwingenden Membran noch 62 mm verbleiben.

Die Sichtbarmachung der Schwingungen solcher Membranen kann auf zwei Arten ermöglicht werden[1]):

1. Durch starres Befestigen des Spiegels mit der Membran (Aufkitten).[2])

2. Durch Uebertragung der stärksten Membrandurchbiegungen (in deren Mittelpunkt) auf einen Spiegel, der in Axen gelagert ist und sich ohne Neigung zu Eigenschwingungen an die Membran anschmiegt.

Für die Anwendung des ersten Verfahrens sprechen folgende Gründe:

1. Eigenschwingungen des Spiegels sind ausgeschlossen, er muss daher den Membranschwingungen, wie sie sich am Ort der Befestigung vollziehen, getreu folgen.

2. Der Spiegel hat wegen der Nähe seiner Befestigung am eingeklemmten Rande der Membran keine wesentliche

1) Vgl. L. Hermann, Pflüger's Archiv 45. p. 182; 47. p. 44 u. 347; 53. p. 1; 58. p. 255; 61. p. 169; 83. p. 1; ferner A. Samojloff, Pflüger's Archiv 78. p. 1.

2) Zuerst vorgeschlagen — aber nicht ausgeführt — von Rigollot u. Chavanon, Journ. de phys. (2) 2. p. 553. 1883.

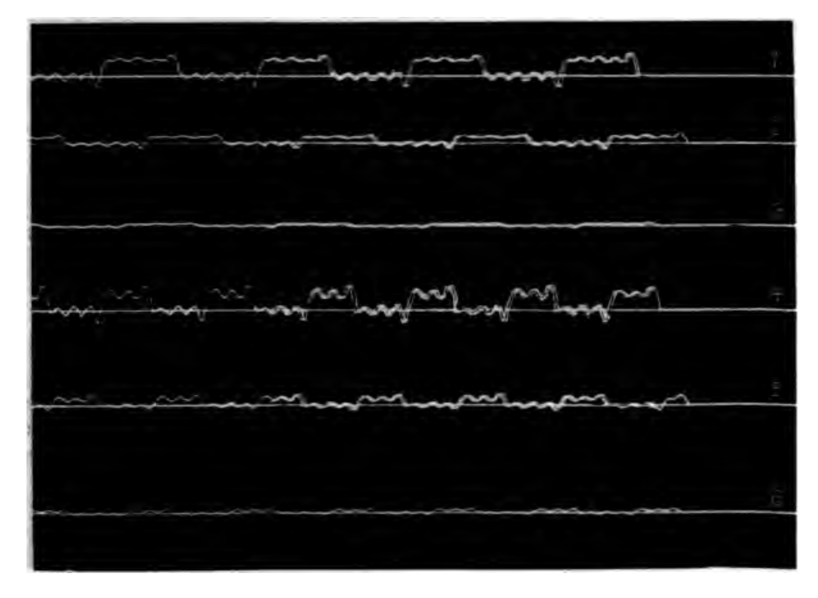


Fig. 2 I.

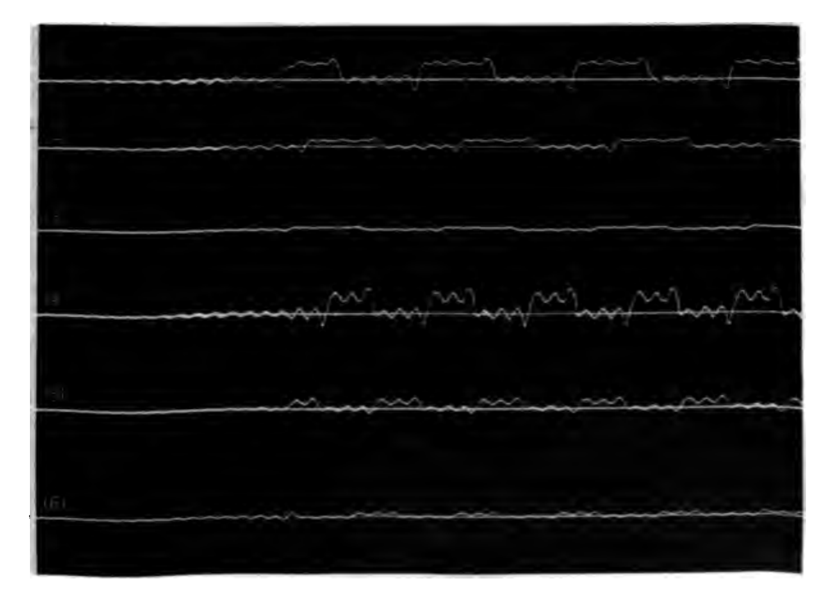


Fig. 2 (I).

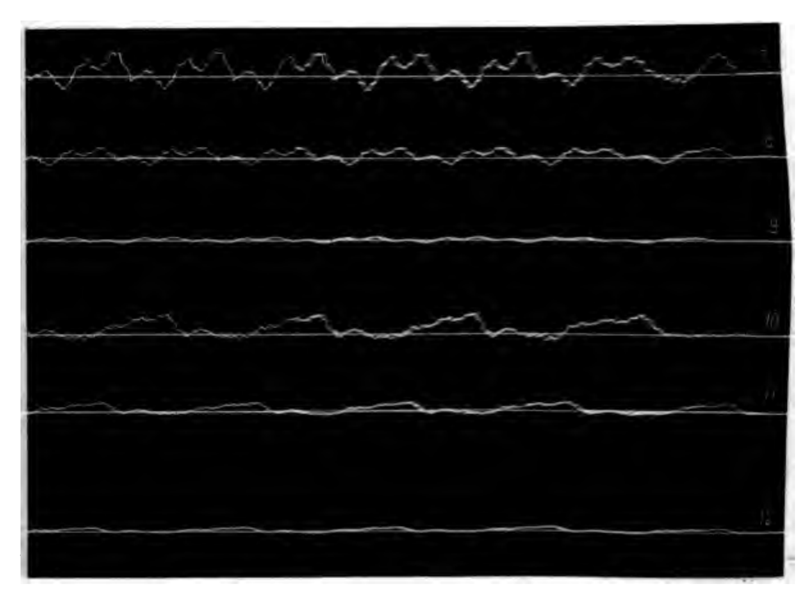


Fig. 2 II.

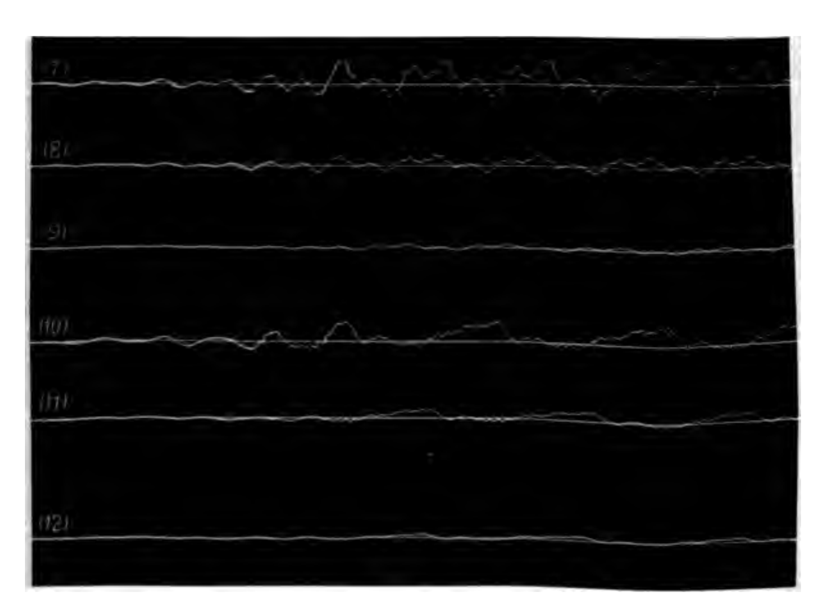


Fig. 2 (II).

[redacted]

dynamische Störung oder irgendwie eine Dämpfung der Membran zur Folge.

3. Die Befestigung des Spiegels ist einfach und wenig zeitraubend. (Vgl. Anhang.)

4. Die Mitte der Membran bleibt frei zur Vornahme notwendiger Manipulationen.

Die unausgesprochenen Gegensätze, welche sich auf die andere Art der Uebertragung beziehen, sollen ausführlicher an anderer Stelle behandelt werden. Hier sei nur eingehender die Frage behandelt, ob es in allen Fällen ratsam sein mag, dem Spiegel durch Lagerung in Axen eine bestimmte Bewegungsrichtung vorzuschreiben.[1]) Es wird sich einmal darum handeln, alle Schwingungsformen, welche zu einem Klang (Geräusch) Anlass geben, aufzusuchen; es kann aber andererseits ebenso erwünscht sein, wenn nur diejenigen Schwingungen der Membran zum Vorschein kommen, welche die elektrodynamischen Aenderungen im Magnetsysteme registrirend versinnlichen. Indessen, dieser zweite Wunsch wird mittels der angeführten Arten überhaupt nicht erfüllbar; denn die Membran folgt ja nicht, wie das abgelenkte Kathodenstrahlenbündel einer Braun'schen Röhre; vielmehr spielt die Trägheit der Eisenmassen, hauptsächlich aber die Neigung der Membran zur Bildung des natürlichen Grundtones und ihrer Obertöne eine nicht zu unterschätzende Rolle. Ueber die Schwingungen einer Membran ist theoretisch schon reiches Material geliefert worden.[2]) Desgleichen wurden ausführliche experimentelle Untersuchungen angestellt, wobei es sich hauptsächlich darum handelte, Obertöne bez. Knotenlinien ausfindig zu machen.[3]) Man kann aus all der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen den berechtigten Schluss ziehen, dass ohne jeweiligen speciellen experimentellen Nachweis sich über das Auftreten von Eigentönen und Obertönen einer Membran nichts Bestimmtes voraussagen lässt. Bei kreisrunden Membranen weiss man, dass die

1) Wie es L. Hermann u. A. Samojloff thun, und neuerdings auch L. Bevier, Phys. Rev. 10. p. 193—201. 1900; Phys. Zeitschr. 1. p. 525—527. 1900.

2) Uebersichtlich zusammengestellt in Riemann-Weber, Partielle Diff.-Gl. 2. p. 248 ff.

3) Vgl. F. Melde, Winkelmann's Handbuch d. Physik 1. p. 789 ff.

sämtlichen Eigentöne im allgemeinen gleichzeitig ansprechen, ferner dass die Obertöne meist in unharmonischem Verhältnisse zu dem Grundton stehen und dass die Knotenlinien ein System von Radien oder von concentrischen Kreisen bilden.[1]) Diese letzteren übertragen sich in allen Fällen, gleichgültig wie und wo der Spiegel angebracht wird; dagegen lassen sich theoretisch die Einflüsse der Obertöne mit radialen Knotenlinien bei der Sichtbarmachung ausschalten, wenn nur die Bewegung des geometrischen Mittelpunktes auf den Spiegel übertragen wird. Der physikalische Mittelpunkt — soweit ein solcher überhaupt denkbar ist — wird wohl schwerlich mit dem geometrischen zusammenfallen[2]), sonst müsste ein in der Mitte aufgesetztes Spiegelchen sich stets parallel mit sich selbst bewegen, während es thatsächlich ganz wirre Bewegungen nach beliebiger Richtung macht, die zu allerhand verschlungenen Figuren des zeichnenden Lichtpunktes führen. Freilich kommt bei der indirecten Uebertragung auf den beweglichen Spiegel immer nur die in die vorgeschriebene Richtung fallende Componente der Membranbewegung zur Wirkung. Ist dies aber der alleinige Zweck, so wird derselbe schon dadurch erreicht, dass man an Stelle eines projicirten leuchtenden Punktes das Bild eines Spaltdiaphragmas entwirft, welches vor einer spaltförmigen Blende dicht vor der photographisch Platte auf- und abschwingt. Die ungewünschten Seitwärtsbewegungen verraten sich dann nur durch schwächeres oder stärkeres Belichten.

Den intermittirenden Gleichstrom zur Erregung der Membranschwingungen lieferte ein nach M. Wien's Idee construirter selbstthätiger Saitenunterbrecher.[3]) Die Stahlsaite von 1 m Länge und 1 mm Dicke ist vollkommen centrisch in die Pinnolen zweier starker Reitstöcke eingespannt, die ihrerseits auf der massiven Eisenwange einer grossen Drehbank festgeschraubt sind. Den elektromagnetischen Antrieb besorgt ein lamellirter Hufeisenmagnet in bekannter Weise; bei 100 Perioden schwang die Saite völlig regelmässig mit einer Amplitude von insgesamt

---

1) Vgl. Riemann-Weber.

2) Die Walzrichtung des Materials, sowie jede Inhomogenität, ferner die nur unvollkommen symmetrische Art der Aufspannung, auch die Stellung der Polschuhe werden ihren Einfluss geltend machen.

3) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.

7 mm; erforderlich waren vier Accumulatorenzellen. Neben dem Platinstift zu der Selbstunterbrechung stehen in passendem Abstand zwei Platinstifte, unter sich um 4 cm entfernt. Der eine von diesen taucht stets in Quecksiber und ersetzt so die dauernde Zuleitung durch die ganze Drahtlänge, um einer Wärmewirkung (Verlängerung) des Stromes vorzubeugen, denn bereits nach der kurzen und der Abkühlung am stärksten ausgesetzten Strecke von 4 cm Länge verlässt der Strom den Draht durch den anderen Platinstift, bez. erfährt eine Unterbrechung, wenn die Saite genügend weit angezogen wird. An Stelle dieses letzteren, einzelnen Drahtes trat später ein Paar von messerartig flach auslaufenden Drähten von gleicher Länge. Es kommt leicht vor, dass der Stromschluss wegen Verschmutzung vorübergehend aussetzt; bei Anwendung von zwei Stiften wird die Wahrscheinlichkeit einer derartigen Unregelmässigkeit bedeutend geringer. Besondere Sorgfalt wurde der Beschaffenheit der Quecksilberunterbrechung gewidmet. Das nebenstehende Bild zeigt die Construction der Glasnäpfe mit der von Hartmann & Braun eingeführten continuirlichen Wasserspülung [1]), sowie die Vorrichtung zum Einstellen und Aufrechterhalten eines bestimmten Quecksilberstandes. Die Unterbrechungsstelle wird stets von destillirtem fliessendem Wasser umspült, ihre Höhe hängt nach dem Gesetz der communicirenden Röhren von der mittels Stellschraube regulirbaren Niveauhöhe des Quecksilbers im Reservoir ab; die beiden Oberflächen betragen zusammen etwa 20 qcm, sodass über 2 g Quecksilber verbrannt sein müssen, bis sich die Unterbrechungsstelle nur um $^1/_{10}$ mm senkt. Auch auf das Quecksilbergefäss für die constante funkenlose Zuleitung muss Wasser gegossen werden, sonst spritzt infolge der bedeutenden Saitengeschwindigkeit das Quecksilber heraus (vgl. Fig. 3).

Die Unterbrechung geschah anfänglich nur bei normalem Quecksilberstand [2]), darunter soll verstanden werden die Höhe der Unterbrechungsstelle, bei welcher ein geringes Zupfen der Saite genügt, um ein Brummen im Telephon hervorzurufen. Diese Angabe enthält insofern eine Ungenauigkeit, als bei

---

1) Nach Angabe von Prof. A. Feoktistow.

2) Vgl. auch G. Klinckert, Wied. Ann. 65. p. 859. 1898.

constantem Antrieb die Mittellage der Saite etwas höher, d. h. dem Magneten mehr genähert wird; dem steht teilweise die Erscheinung gegenüber, dass das Quecksilber dazu neigt, ein wenig an dem zurückgehenden Platinstifte zu haften, gewissermaassen eine Brücke herzustellen. Letzterer Einfluss wird mit wachsender Amplitude der Saitenschwingungen geringer, auch wird dadurch die Gleichmässigkeit und Bestimmtheit der Unterbrechung gefördert. Indessen empfiehlt es sich, in der Steigerung der Schwingungsweite, wozu ja nur die treibende Kraft (Anzahl der Elemente) vergrössert zu werden braucht, Maass zu halten; nicht nur um dem Uebelstand, dass auch das mit

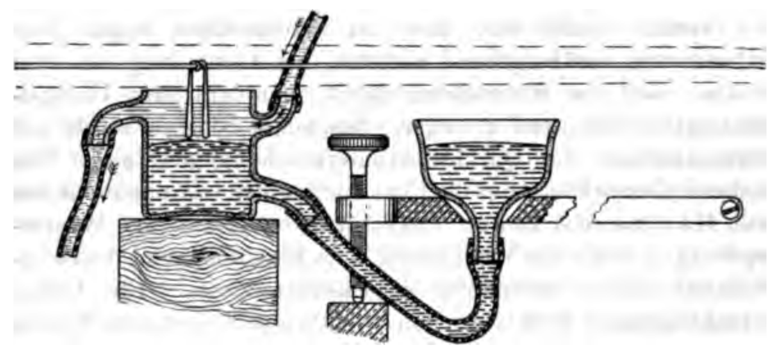


Fig. 3.
Quecksilbernapf mit regulirbarem Niveau und Spülung durch fliessende Wasser.

Wasser bedeckte Quecksilber schliesslich doch herausspritzt und auch starke Wellen wirft, Einhalt zu thun, sondern weil jede Unregelmässigkeit im Antrieb der Saite zu starken Schwankungen der Amplitude und zu Unzuträglichkeiten führt, die ich hier nicht ausführlich besprechen kann.

Die zwölf Aufnahmen (Figg. 1—12) der ersten Versuchsserie sind in den Zinkdrucken (p. 489—490) veranschaulicht. Der Zinkdruck stellt nicht den ganzen Verlauf des Experimentes dar, sondern nur Anfang und Ende jeder Gruppe; zwischen den beiden Teilen *a* und *b* jeder Gruppe fehlen nur wenig Perioden. Die beiden Gruppen unterscheiden sich nur dadurch, dass im ersten Fall die Membran völlig frei schwang, während die Gruppe II die Einflüsse einer künstlichen Dämpfung der

Membran durch Gummi zeigt, welches auf deren Mitte aufgedrückt wurde. Nachfolgende Tabelle mag eine Uebersicht geben über die einzelnen Unterschiede innerhalb jeder Gruppe.

Gruppe I	Gruppe II	Perioden	Amplitude	bifilarer Vorschalte-Widerstand
1	7	100	gross	200
2	8	100	mittel	500
3	9	100	klein	900
4	10	60	gross	200
5	11	60	mittel	500
6	12	60	klein	900

Auf den Abbildungen gewahrt man eine feine Linie, die an die Abscissenaxe der graphischen Curven erinnert. Sie wurde dadurch gewonnen, dass die Trommel bei ruhiger Membran einmal vorüberlief. Eine starke Gelbscheibe vor dem Objectiv verhinderte dabei, dass sich die Linie zu stark abzeichnete.[1]) Diese Linie soll kurzweg „Mittellinie" genannt werden, wenngleich sie uns beim ferneren Verlaufe in verschiedener Bedeutung begegnen wird. Im vorliegenden Falle verdient sie diese Bezeichnung nur insofern, als sie die Ruhelage der Membran vor dem Anklingen und nach dem Abklingen angiebt. Während der Erregung aber rückt die Membran dauernd dem Magnet etwas näher, was von einem Nebenschlusse von 5000 Ω herrührt. Der Nebenschluss hätte übrigens wegbleiben dürfen, da im ganzen Stromkreise nur geringe Induction herrschte.

Das erste, was bei der Betrachtung hinsichtlich der Curvengestalt auffällt, ist die erstaunliche Regelmässigkeit, mit welcher jede Periode innerhalb des stationären Verlaufes sich wiederholt. Ferner das eigenartige Aussehen, die Aenderung dieser Gestalt je nach der Periodendauer, schliesslich das An- und Abklingen, worauf das Auge leider schon künstlich durch die Verdoppelung der Linie (Zeitmarkirung) gelenkt wird.

1) In der Reproduction durch Zinkdruck wurde die Mittellinie künstlich nachgezogen und verlor jede Feinheit; ebensowenig entspricht die Liniendicke der Curven der ursprünglichen Feinheit, von der am ehesten die Curven 1—10 u. 25—26 der Tafel II eine Vorstellung geben.

Beginnen wir die Betrachtung der Curve mit dem Anklingen selbst, und zwar zunächst in Gruppe I!

Der erste Stromimpuls nach Einschalten der Erregung bringt sogleich eine starke Durchbiegung der Membran hervor, die auch im Wiederholungsfalle und selbst bei weiterem Verlaufe nicht merklich grösser wird. Naturgemäss ist das Bild bei beiden Periodenzahlen im ersten Anfange das gleiche; dagegen bemerken wir, dass der stark hervortretende Oberton — der, wie wir später erfahren und auch wohl jetzt schon erraten, der Grundton der Membraneigenschwingung ist (nämlich *es''* mit ca. 610 Schwingungen pro Sec.) — im Falle 1—3, also bei 100 Perioden, bald eine Verstärkung erfährt, während er bei den Curven 4—6 bei der Wiederholung, also bereits von der zweiten Periode ab eine Abnahme erleidet.

Anscheinend kann sich der Eigenton der erzwungenen Schwingung von 100 Perioden besser anpassen, als der von 60 Perioden. Ohne dem Grunde nachspüren zu wollen — was wohl gar nicht so leicht ist, als es im ersten Augenblick erscheinen mag — bemerken wir eine starke Abhängigkeit der Schwingungsform von dem Verhältnisse, in welchem erzwungene und Eigenschwingung zu einander stehen. — Wie weit hierbei kleine Aenderungen in Frage kommen, lässt sich wohl vermuten aus späteren Studien über die Eigentöne der Membran selbst; einstweilen fehlt mir noch das Material zu einer sicheren Angabe. (Die Erscheinung tritt noch stärker in Fig. 3 zu Tage.)

An Obertönen gewahren wir noch mühelos einen dreifach so hohen, also von ca. 1800 Schwingungen, und mit der Lupe finde ich noch einen etwa 10 mal so hohen von ca. 6000 Schwingungen. Beim Versuch, die Eigenschwingungen durch Photogramme nachzuweisen, konnte ich als höchsten nur einen von 3800 Schwingungen ermitteln, weil die Unterbrechungsvorrichtung bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit Schaden litt. Dagegen hat Max Wien bei einem Apel'schen Dosentelephon noch deutlich einen Eigenton von 5600 Schwingungen constatirt.[1])

Es drängt sich die Vermutung auf — und auch andere

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 4. p. 454. 1901.

Beschauer der Curven kamen auf diesen Gedanken —, dass diese hohen Schwingungen durch elektrische Schwingungen beim Oeffnen und Schliessen des Stromes hervorgerufen werden könnten; wenngleich deren lange Andauer wenig Aussicht auf Wahrscheinlichkeit dieser Annahme hat, so könnte immer noch die Möglichkeit vorhanden sein, dass ein Oberton in der Nähe dieser Schwingungszahl erregt wird und allmählich ausklingt. Die Curven zeigen in der That hauptsächlich beim Oeffnen und Schliessen, also beim Beginn jeder Epoche, die hohen Obertöne, und zwar verlieren diese rasch an Amplitude, klingen aber recht lange nach; bei der stromerfüllten Epoche, d. h. bei starker Membrandurchbiegung, verlieren sie sich in den Curven der Gruppe I bei Stromschluss etwa nach 0,002 Sec., während sie fast die ganze stromlose Epoche erfüllen; bei den künstlich gedämpften Schwingungen der Gruppe II ist das Verhältnis umgekehrt, aber an und für sich der Verlauf kürzer. Es wird gewiss gebilligt werden, dass ich auch auf diese Erscheinung hinweise, auch ohne allerhand Mutmaassungen zu äussern. (Man denke nur an die andauernden labilen Zustände beim Singen der Simon-Dudell'schen Bogenlampe).[1]) An und für sich ist es erfreulich, dass solche Erscheinungen sich photographisch so leicht festhalten lassen; für genauere Untersuchungen können auch die Photogramme erheblich vervollkommnet werden.

Bei jähen Aenderungen der Membranschwingung, z. B. beim Anschlagen auf Gummi, entstehen ähnliche Erscheinungen; sie sind in Tafel II, Nr. 1 abgebildet, doch beträgt die Schwingungszahl weit weniger.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die Linie aufgenommen, wie sie sich dem Auge darbietet. Die Trommel wurde festgehalten und die Belichtung durch Vorhalten einer Gelbscheibe gemildert. Man sieht hier deutlich, wie die höheren Partialschwingungen in der Richtung gegen die tieferen abweichen. Es sei noch bemerkt, dass ein Wackeln des Spiegels bez. ein Verbiegen oder eigenes Schwingen ganz aus-

1) Neuerdings hat A. Lampa, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 110. (2a) p. 89—90. 1901, nachgewiesen, dass der Funke bei der Untersuchung periodisch sein kann, im allgemeinen aber wie bei hoher Selbstinduction.

geschlossen ist. Derartige Störungen sehen ganz anders aus. Ich werde in kurzer Zeit die Beobachtungen beim Photographiren hoher Töne von Stimmgabeln mitteilen.

Was nun das eigentliche „Nachklingen“ anbetrifft, so kann man es für die Curvenschar 1—6 leicht voraussagen, nachdem man sich den Vorgang innerhalb einer einzelnen Schwingungsperiode klargelegt hat. Ohne Kenntnis dieser Erscheinung möchte es schwer gefallen sein, sich eine zutreffende Vorstellung zu machen. Aber wir sehen ja, dass jede Periode für sich ein Anklingen und ein Abklingen bedeutet, dass die Membran mit auf den Weg bekommt genau das Gleiche, was sie jedesmal hinterlässt: einen kleinen Rest von Eigenschwingungen. Für das Auge also fast nichts! Wie aber steht es mit der Wirkung auf das Gehör? Um hier einen Maassstab anlegen zu können, müssen wir uns zunächst nicht nur die physikalischen, sondern auch die physiologischen Wirkungen sowohl der Grundschwingung, als auch der Obertöne vergegenwärtigen. Nun ist zur Genüge erwiesen, dass tiefe Töne wie *As* (100), oder noch tiefere relativ schlecht vernommen werden, während *es''* (610) eine Tonlage repräsentirt, für welche wir das feinste Auffassungsvermögen haben. Ferner wissen wir[1]), dass betreffs der völligen Beurteilung eines Tones innerhalb der bequem wahrnehmbaren Schwingungszahlen ungefähr 16 Schwingungen dem normalen, unbefangenen Ohr bereits genügen; mithin die Anzahl der Schwingungen maassgebend ist. Betrachten wir von diesem Standpunkte aus den physiologischen Wert des Photogrammes, so darf wohl behauptet werden, dass der Hörende gar nicht den Eindruck des Grundtones in erster Linie empfängt, sondern dass er glauben wird, den Ton *es''* als Hauptton zu vernehmen, untermischt mit unreinen Nebenklängen, teils höheren, teils tieferen. Der musikalische Charakter entsprach ja in der That nicht einem harmonischen Ton, oder besser gesagt Klang, sondern einem schreienden, wenig angenehmen Geräusch, aus welchem sich *es''* vernehmlich abhob, ausserdem einige unangenehme

1) Vgl. W. Kohlrausch, Wied. Ann. 10. p. 1. 1880. Daselbst fand Kohlrausch übereinstimmend mit Exner, dass die Charakteristik eines Tones nach 16 Schwingungen nicht mehr zunimmt.

sehr hohe Töne hörbar waren. Auch das gedämpfte Bell-Telephon bei den Versuchen des Hrn. Prof. Külpe gab mehr ein krächzendes Geräusch, denn einen definirbaren Ton.

Die Grenze für das Verschwinden des Tones (Geräusches) lässt sich überhaupt nicht scharf angeben; solange man sichtbare Schwingungen erkennt, hört man auch den Ton. Da aber die Energie (nahezu) mit dem Quadrat der Amplitude wächst bez. fällt, so verlieren die kleinen Nachzügler beim Ausklingen bald ihre Bedeutung. Wenn nicht die psychologische Auffassung dieses Ausklingens wegen der Verschiedenheit des Klanges von dem Vorhergegangenen in Betracht gezogen wird, so braucht man dem Nachklingen an und für sich nur wenig Bedeutung zuzumessen. Freilich können die Fälle sich gerade so treffen, dass, wie es in Fig. 2, Nr. 3 möglich wäre, der automatische Einschalteapparat auf $^{13}/_{100}$ Sec. eingestellt ist, aber thatsächlich die 14. Periode eben noch einschaltet. Physiologisch hervorstechend sind hierbei, abgesehen von der minimalen Wirkung des Grundtones, nur die Obertöne der ersten Periodenhälften; das sind insgesamt 39 berechnete Obertöne, dazu kämen am Schlusse mindestens vier ungewollte Obertöne, also 10 Proc. mehr. Will man diese Rechnung nicht anerkennen, d. h. verzichtet man nicht auf die Wirkung der ganz schwachen Wellen in der stromfreien Epoche, so müssen andererseits auch noch die kleinen Wellenzüge am Ende in Anrechnung kommen und der Einfluss bleibt mindestens der gleiche.

Bei solch kurzen Zeiträumen thut man in vorliegenden Fällen gut, einen Zeitfehler von 10 Proc. anzuerkennen. Dass dem auch anders sein kann, lehrt Curve 5, worin das Nachklingen erstaunlich gering ausfällt. Die beste Auskunft giebt bei ganz exacten Fragen immer wieder das Photogramm. Namentlich gilt dies in Fällen, wo die natürliche Bewegung der Membran durch irgend eine äussere Zuthat entstellt wird. Die Curven der Fig. 3 legen davon ein beredtes Zeugnis ab. Das groteske Aussehen, sowie auch das beträchtliche Nachklingen lassen die Zweckmässigkeit der von mir auf gut Glück gewählten Dämpfungsvorrichtung fraglich erscheinen. Der Anschlag, oder richtiger gesagt das Aufstützen der Membranmitte auf eine, wenn auch weiche und elastische Unter-

lage, gab geradezu Veranlassung zur Bildung von Partialtönen[1]) und wirkte ähnlich wie das Festhalten eines Punktes als Knotenpunkt. Die complicirte Curvengestalt macht mehr oder weniger den Eindruck einer gewissen Willkürlichkeit. Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass durch geringfügige Aenderungen ein ganz anderes Aussehen hergestellt wird. Die Abhängigkeit von der Periodenzahl ist eine recht erhebliche.

Eine Analyse zu geben, macht hier schon grössere Schwierigkeiten, wie bei den Schwingungen ohne künstliche Dämpfung. Zunächst scheint ein Oberton von 300 Schwingungen vorhanden zu sein, der also für die Curven 7—9 die Rolle des dritten Partialtones und für die Curven 10—12 diejenige des fünften Partialtones spielt. Unterstützt wird diese Vermutung durch den wahrgenommenen Klang, woraus das *es'* (300) sehr stark herauszuhören war. Den Eigenton *es''* kann man in reiner Form gar nicht mehr herausfinden. Dagegen ist in den Curven 7—9 der neunte Partialton, in 10—12 der achtzehnte Partialton deutlich ersichtlich.

Ausserdem finden sich, wie bereits erwähnt, wiederum die für kurze Zeit auftretenden hohen Töne von ca. 6000 Schwingungen, die eventuell mit den elektrischen Schwingungen beim Oeffnen und Schliessen des Stromes in Verbindung gebracht werden können. Dass sie hier schneller verschwinden, braucht nicht auf Rechnung der Gummidämpfung gesetzt zu werden; denn es hat sich in vielen (hier nur teilweise abgebildeten) Fällen gezeigt, dass die äussere Dämpfung aus Gummi oder dergleichen gar nicht im stande ist, die ganz hohen Schwingungen zu vernichten. (Vgl. Fig. 8 auf p. 521).

Das Ausklingen vollzieht sich hauptsächlich auf dem Ton *es'*. Es macht für das Auge einen stärkeren Eindruck, als es in den früheren Fällen that. Aber die akustische Empfindung und Wahrnehmung kann doch recht gering bleiben, ja geringer sein als früher. Im grossen und ganzen darf man ja aus den Formen der Curven auf den Klangcharakter eines

---

1) Sollte die Hebelübertragung bei der sonst angewandten Methode nicht ähnliche Vorkommnisse, wenn auch in schwächerem Maasse bewirken!?

Tones schliessen; dann verraten die Curven 7—12, namentlich 7 und 10, einen reich gefärbten, lebhaften Klang. Wiederum gaben grosse, fast sinusförmige Membranschwingungen, welche (wie später) durch Wechselstrom von einer Dynamo hervorgebracht wurden, einen ganz schwachen, leeren Klang. Zu dieser Kategorie zählen auch die runden Wellen beim Ausklingen. Man wird kaum das Bewusstsein haben, dass noch etwas nachklingt, sondern der Toneindruck wird mit dem Erlöschen der färbenden Obertöne sein Ende erreichen.

Die Curven selbst geben aber nicht immer das vollständige Bild des Klangcharakters der Schwingungen; denn es treten oftmals weit mehr Obertöne in einem Klang auf, als es sich aus den Curven selbst heraussehen lässt.[1]) Was da für Gründe mitspielen mögen, kann hier nicht untersucht werden. Ich erinnere aber an den Klang von Harmoniumzungen, der doch recht reich an Obertönen sein kann. Der Schwingungsvorgang der Zunge selbst verläuft einfach sinusförmig. Hierbei weiss man zwar, dass complicirte Luftschwingungen bei dem Durchschlagen der Zunge durch den Kasten (die Fassung) solche Obertöne verursachen. Aber warum gerade dieser oder jener stärker enthalten ist, lässt sich schwerlich motiviren. Aehnliche complicirte Einflüsse mögen den Grund zu der Reichhaltigkeit des Klanges an Obertönen bilden, wie sie bei Membranschwingungen wohl vernommen wurden, aber nicht aus den Photogrammen ersehen werden können. Die Mittel, die vorhandenen Obertöne qualitativ aufzufinden, sind bekannt. Das musikalische, geübte Ohr hört schon ohne weiteres einige Obertöne heraus. Ein anderes, sehr einfaches Hülfsmittel, von dem ich nicht weiss, ob es allgemein bekannt ist, besteht darin, dass man sich in einiger Entfernung, etwa 3—4 m, von dem tönenden Körper aufstellt, und sich ihm nun absatzweise nähert.

Das Ergebnis der besprochenen Untersuchungen kann endlich folgendermaassen zusammengefasst werden:

1) Es wurde freilich a priori, d. h. ohne Controle vorausgesetzt, dass die an dem beliebig herausgegriffenen Ort der Spiegelbefestigung herrschenden Schwingungen sich aus allen überhaupt vorkommenden Schwingungen zusammensetzen.

1. Die Telephonmembran reagirt *fast momentan* auf Stromimpulse; aus späteren Untersuchungen berechnet sich die Latenzzeit auf etwa 0,0005 Sec. (vgl. Taf. II, Fig. 17).

2. Die Maximalamplitude wird bei Aufeinanderfolge periodisch congruenter erregender Kräfte nach längstens zwei Perioden constant.

3. Nach eben dieser Zeit hat sich die Curvenform der Schwingungen so herausgebildet, dass sie im weiteren Verlaufe keine Gestaltsänderung erfährt.

4. Das Anklingen wird als solches kaum wahrgenommen werden.

5. Das Abklingen kann empfunden werden, wenn höhere Schwingungen genügend lange anhalten, oder wenn sich der Charakter des Klanges wesentlich von dem vorherigen abhebt. Im allgemeinen wird die Wirkung gering sein.

6. Die Curvengestalt (der Klangcharakter) ist von der Periodenzahl der erzwungenen Schwingungen abhängig.

7. Eine Gummidämpfung in der Mitte der Membran (so wie hier geschehen) verändert den Klang wesentlich und kann den physiologischen Wert des Abklingens schwächen.

8. Das magnetische Relais reagirt nicht empfindlich genug. Das Telephon giebt bei diesen einfachen übersichtlichen Fällen selbst am schärfsten die Zeitmarke für Beginn und Ende der Erregung.

Statt eines rotirenden Spiegels, der manchmal umständlich anzubringen ist, verwendete ich ein ganz einfaches Hülfsmittel. An die Stelle des Brennpunktes brachte ich ein helles Papier, das ich mit der Hand schnell hin und her bewegte, senkrecht gegen den Lichtstrahl. Blickte man im halbdunklen Raume von der Seite gegen dieses Papier, so zeichneten sich die Curven scheinbar im Raume ab. Dieses Mittel ist namentlich zur provisorischen Beurteilung sehr empfehlenswert.

Nach dieser Versuchsserie musste ich eine längere Unterbrechung eintreten lassen. Principiell Neues hätte auch eine Fortsetzung in gleicher Weise nicht erwarten lassen. Um aber die bisherigen Resultate zu veröffentlichen, schien mir doch die Behandlung der Aufgabe gar zu lückenhaft. Wenngleich ich voraussah, dass es mir ohne grossen Aufwand an

Zeit gar nicht möglich werden konnte, das zur erschöpfenden Behandlung des Stoffes notwendige Material zu sammeln, griff ich dennoch nach einigen Monaten den Gegenstand wieder auf.

Ich versuchte das An- und Abklingen auch bei sinusartigen Erregungsströmen darzustellen, ferner die früher behandelten Fälle mannigfaltiger zu gestalten und in eine für die Reproduction passende Form zu bringen. Leider erwiesen sich die Hilfsapparate als unzureichend, sodass ich von dem umfangreichen Material nur wenig verwerten konnte, und zur Veröffentlichung nur diejenigen Curven heranziehen will, die

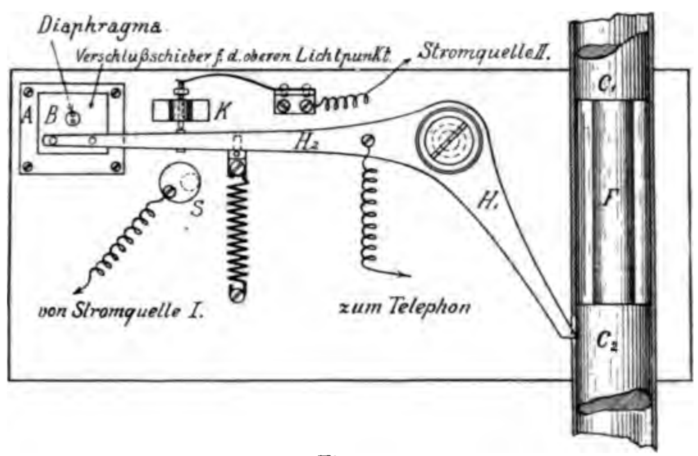


Fig. 4.

an und für sich Interessantes enthalten und gleichzeitig das Wesen der Versuchsanordnung erklären.

Das Fehlerhafte an dem Hülfsapparat zum Ein- und Ausschalten des Stromes bei gleichzeitig optischer Markirung dieser Momente mag in mancher Hinsicht lehrreich sein und es soll deshalb kurz die Construction und Wirkungsweise beschrieben werden (vgl. Fig. 4).

Es war mir sehr wohl bekannt, dass Rotationsbewegungen mechanisch am präcisesten herzustellen sind. Schliesslich baute ich ja auch eine Vorrichtung, wobei das Ein- und Ausschalten von laufend abgedrehten Teilen übernommen wird. Was mich damals abhielt, eine derartige Construction zu wählen, war einerseits die Aussichtslosigkeit, innerhalb weniger

Tage in den Besitz eines derartigen Apparates zu gelangen (abgesehen von den höheren Herstellungskosten), ferner fürchtete ich den ganzen Aufbau und besonders das Diaphragma — die Lampe etc. standen auf einem hohen Eisengestell — in kleine Schwankungen zu versetzen, welche sich naturgemäss abbilden müssten. Daher liess ich einen einfachen Apparat herstellen, der zur Aufgabe hatte, das unzweckmässige magnetische Relais durch ein mechanisches zu ersetzen, das direct von dem herabfallenden Schlitten ausgelöst werden sollte. Ein präcis gezogenes Messingrohr von 1,50 m Länge stand vertical, montirt auf ein starkes Holzgerüst, das nach jeder Richtung versteift war. Am oberen Ende des Rohres wurde ein massiver Messingcylinder von 12 cm Länge durch eine in das Rohr hineinragende Nase gehalten, die vor einem Magnetanker sass.[1]) Wenn der automatische Verschluss des Objectives herunterfiel, so schloss er vorübergehend einen Stromkreis, worin der Magnet zur Arretirung des Messingcylinders eingeschaltet wurde. Der Cylinder glitt daraufhin durch das Rohr und begegnete kurz vor dem unteren Rohrausgang dem in das Rohr hineinragenden Ende des Hebelarmes H, und drückte dieses heraus. Am anderen Hebelende sass ein mit einem Loche versehenes Stück Neusilberblech.

Der obere Rand des Loches verdeckte gerade ein über dem ersten Lichtpunkte sitzendes zweites Diaphragma. (Aehnlich wie bei den Magnetrelais, nur um 90° gedreht.) Beim Ausbiegen des Hebelendes — also während des Vorübergleitens des Messingcylinders — wurde der zweite Lichtpunkt frei und zeichnete sich als parallele Linie über die Photogramme ab. Der Hebelarm H_2 lagerte auf der excentrischen Stellschraube S, eine starke Spiralfeder aus Stahldraht sollte für das schnelle Zurückschnappen des Hebels nach erfolgtem Passiren des Gewichtes sorgen. Wenn nun der Messingcylinder (der noch eine Schleifbürste tragen könnte) an der Nase des Hebels vorbeiglitt, so schloss er den Strom zwischen dem isolirten Hebel und dem Rohr und endlich mit dem Telephon. Die Zeitmarke hätte wegen der grossen Fallgeschwindigkeit mit verschwindend

1) Die Fig. 4 zeigt nur die am unteren Rohrende befindlichen Vorrichtungen, sowie den Fallcylinder in seiner späteren Form.

kleiner Verzögerung den Eintritt des Stromes angezeigt; dagegen konnte die für das Zurückschnappen notwendige Zeit immerhin messbar gross werden, etwa 0,002 Sec. Aus diesem Grunde empfahl mir Hr. Prof. Wien, den Strom nicht durch das Rohr zu leiten, sondern durch die Stellschraube *S*, bez. an dieser Stelle einen Kurzschluss aufzuheben. Dann musste allerdings das zweite Zeichen der optischen Marke mit ganz geringem Vorsprung einsetzen. Ausserdem gestattete diese Einrichtung die Möglichkeit der Umschaltung des Telephones auf eine anders geartete erregende Kraft bei möglichst geringem Zeitverlust; etwa durch Herstellung einer leitenden Verbindung mit einem federnden Contact (*K*), wie es später auch geschah.

Die ersten Aufnahmen, wovon eine in Fig. 2, Taf. II abgebildet ist, berechtigen zu der Annahme, dass der Apparat gut functionire. Der vorliegende Fall bezieht sich auf die Darstellung des An- und Abklingens bei Erregung durch Wechselstrom aus einer einpferdigen Gleichstrom-Drehstrom-Umformermaschine von Siemens & Halske.

Das Bild sieht recht merkwürdig aus. Dass die Linienverdoppelung kurz nach dem Anfang aussetzt, braucht nichts anderes zu bedeuten, als dass der Hebel H_2 etwas über das eingestellte Bereich hinausflog und nochmals eine Rückwärtsbewegung ausführte, gross genug, um für einen Augenblick die Zeitmarke zu verdecken, nicht aber, um wieder für eine wenn auch noch so kleine Zeit die früheren Stromverhältnisse — also Kurzschluss — herzustellen. Auch das Abklingen enthält nichts Unwahrscheinliches, namentlich solange man keine andere Darstellung kennt. Dasselbe konnte ich von den übrigen Curven der gleichen Gattung aussagen, die alle nichts Unnatürliches enthielten. Nur schien mir das Voreilen der Zeitmarke vor dem Abklingen zu gross. Ich verstärkte deshalb die Zugfeder für das Zurückschnappen; ferner vergrösserte ich die Strecke, um welche der Hebel zurückgebogen werden sollte. Von da ab stellte sich ein Fehler ein, den ich leider nicht gleich erkannte, zumal mich die eben besprochene Reihe von Aufnahmen in den Glauben versetzte, der Apparat arbeite zuverlässig.

Die Möglichkeit, dass die Verschiedenheit in der Art des

Stromschlusses einen neuen Charakter des Schwingungsanfanges herbeiführen könnte, lag immerhin vor; indessen deutet das ganze Aussehen doch mehr auf eine unsichere Contacthebung hin. Spätere Bilder lassen darüber keinen Zweifel mehr zurück, dass eine Willkürlichkeit des Hebels beim Aufschlagen — also nach dem Zurückschnappen — vorgelegen hat. Manchmal sieht es sogar aus, als ob der Hebel nicht nur einmal von dem Contact zurückgesprungen ist, sondern 2—3 mal. Das Verschwinden und Wiederauftauchen der Zeitmarke beweist an und für sich noch nichts. Die Vermutung, dass der Hebel sich beim Aufschlagen in Richtung des Federzuges durchbiegen würde, wird wohl der Unbefangene viel eher teilen, als diejenige, dass das Hebelende zurückprallen möchte, wie ein elastischer Hammer auf den Amboss. Ich habe auf Grund dieser Erscheinung solche Versuche angestellt. Der Hammer prallt meistens in grossen Intervallen von der Grössenordnung $^1/_{10}$ Sec. vom Amboss zurück im bekannten Rhythmus des Schmiedehammers.

Es gelingt aber, wenn man den Hammerstiel fest und steif umfasst und den Hammer mehr drückend statt schlagend auf den Amboss fallen lässt, das eigentliche Zurückprallen zu verhindern. Statt dessen hört man einen knirschenden Ton von unbestimmter, wenn auch metallischer Färbung, und mittlerer Höhe. Ein derartiger Ton kann nach W. Kohlrausch bereits durch zwei kurze Perioden erzeugt werden.[1]) Um solch zitteriges Aufschlagen scheint es sich beim Zurückprallen des von der starken Feder festgehaltenen Hebels zu handeln. Ich erwähne diese Experimente nicht einer amüsanten Spielerei halber, sondern weil die Vermutung nahe liegt, dass beim Anschlagen von Hämmern oder dergleichen auf schwingende Körper, z. B. Klaviersaiten, Stimmgabeln etc. auch solche Wiederholungen des Aufschlagens vorkommen müssen, und zur Ermittelung der Zeit und der Beschaffenheit des Anschlages lässt sich das Telephon anscheinend verwenden.

Wir kehren nun zur Besprechung der Curven zurück, die trotz dieses Fehlers immerhin einiges zeigen, weswegen sich deren Abbildung verlohnt.

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 7. p. 335. 1879.

Die Curve 2, Taf. II ist keineswegs typisch. Vielmehr trägt an ihrem Aussehen der Umstand die Schuld, dass der permanente Magnetismus infolge zu starker Wechselströme eine erhebliche Einbusse erlitten hatte. Es ist bekannt, dass bei Magnetsystemen, deren Sättigung innerhalb der Constanz des Magnetisirungsfactors (sogenannte μ-Curve) liegt, die symmetrischen Wechselströme auch symmetrische Verstärkungen und Schwächungen hervorbringen. Liegt die Sättigungsstelle niedriger, so treten die in Nr. 6—9 wiedergegebenen Unsymmetrien auf, sobald der Strom genügend stark ist. Ich versuchte in der gewöhnlichen Weise (durch allmähliches Verschwindenlassen eines anfänglich starken Wechselstromes) den Stahlmagneten völlig zu entmagnetisiren, was offenbar nicht gelang, wie die Curven Nr. 8 und 9 lehren. Vor Herstellung der Curve 9 wurde die Entmagnetisirung vorgenommen (vgl. Nr. 8); unter der Nachwirkung dieses Wechselstromes steht wiederum der Vorgang in Curve Nr. 9. Die Curven 6 und 7 entsprechen ungefähr den Periodenzahlen 25 und 50 und sollen neben der eben besprochenen Erscheinung noch zeigen, dass der zwölfte Oberton dem Maschinenstrom angehört. Er wird in Nr. 7 von der Eigenschwingung etwas begünstigt. Curve 10 und 11 geben das Bild eines symmetrischen Verlaufes der erzwungenen Schwingung in zwei Stärken. Die Membran gehört einem Hörer von Siemens & Halske an; die Schwingungen selbst entsprechen aber einer wesentlich geringeren Durchbiegung.

Hier ist auch der Platz, einiges über die absoluten Grössen dieser Durchbiegungen zu erörtern. Um sie annähernd zu berechnen, nehmen wir an, der Spiegel bewege sich mit der geraden Verbindungslinie zwischen der Membranmitte und deren innerem Rande. (Thatsächlich erfahren die dazwischenliegenden Teile der Membran für gewisse Stellen eine grössere Drehung.) Es verhält sich alsdann die Grösse der Senkung d (Durchbiegung) zu dem Wege A des zeichnenden Lichtpunktes auf der Platte wie der Radius R der Telephonmembran zu der zweifachen Brennweite f:

$$\frac{d}{R} = \frac{A}{2f};$$

dieses Verhältnis ist maassgebend für die Beurteilung der relativen Beanspruchung der Membran. Der Wert für d selbst

soll wegen der leichteren Vorstellbarkeit ebenfalls angeführt werden. Es beträgt für die Curven auf p. 489 u. 490, welche mit Spiegel foc. 30 cm hergestellt waren:

$$\frac{d}{R} = 0{,}006\,,\ 0{,}001\,,\ 0{,}00025\,; \quad d = 0{,}18\,,\ 0{,}06\,,\ 0{,}015\,\text{mm}$$

(angenähert).

Da ja im allgemeinen im Telephon schwache Erregerströme zur Wirkung kommen, so muss es zwecklos erscheinen, solch grosse Durchbiegungen wie 0,18 mm bei $R = 30$ mm zu untersuchen. Die in den folgenden Tafeln reproducirten Vocale etc. durften nicht mehr als einer durchschnittlichen Durchbiegung der Membran von 0,02 mm entsprechen, ohne bereits eine Beeinträchtigung des Klangcharakters zu erfahren, und zwar bei einer weit grösseren Membran.

Um aber nicht mit gar zu niederen Curven fürlieb nehmen zu müssen, war es nötig, die Brennweite des Hohlspiegels zu vergrössern; ich ging dabei bis zu einer Brennweite von 200 cm. Dass sich damit ohne weiteres feine Linien nicht mehr herstellen liessen, ist wohl einleuchtend. Denn bei meiner Linse von 56 cm Brennweite hätte das Bild eines Diaphragmas von 0,1 mm Dnrchmesser fast die vierfache Grösse erreicht. Damit hätte ich keine scharfen Linien erzielen können. Zum Eigenstudium ist es ja recht gut angängig, sogar vorzuziehen, kleinere Brennweiten zu verwenden, langsamen Trommelgang und möglichst enges Diaphragma. Nur ist zu bedenken, dass Löcher von beträchtlich geringerem Durchmesser als 0,1 mm starke Beugung zeigen. Die Linie von 0,05 mm Dicke, welche man bei Anwendung eines Spiegels von halber Brennweite des Objectives erhält, reicht aber aus, um viele Feinheiten zu erkennen, namentlich wenn durch nachfolgende Anordnung das Uebersetzungsverhältnis nahezu verdoppelt wird, ohne die Schärfe des zeichnenden Lichtpunktes zu ändern.

Der Kunstgriff besteht darin, dass das vom Hohlspiegel H (Fig. 5) reflectirte Licht nicht gleich auf die photographische Platte vereinigt wird, sondern dass es erst einen festen Planspiegel P' trifft, welcher das Licht nunmehr als bereits concentrirtes nochmals auf den beweglichen Spiegel zurückwirft. Die Brennweite wird auf diese Weise verkürzt, daher die Schärfe des Bildes gesteigert, der Ausschlag entspricht mithin der ur-

sprünglichen Brennweite des Spiegels. Zu diesem Experimente dürfen natürlich nur Präcisionsspiegel mit Oberbelag verwendet werden (vgl. Anhang). Der erhöhte Lichtverlust durch mehrfache Reflexion ist wohl misslich, kann aber durch Anwendung eines grösseren Spiegels — etwa 15 mm Durch-

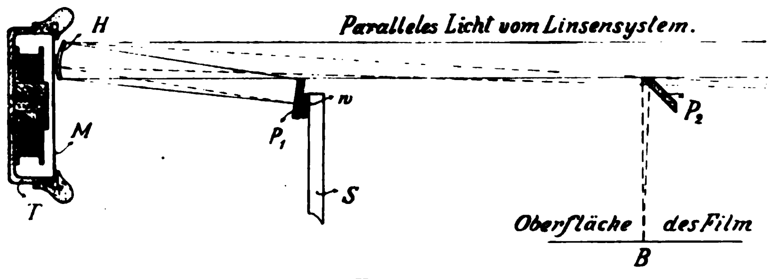


Fig. 5.

messer — compensirt werden, sodass eine für die Reproduction hinreichende Schwärzung eintritt. Für das Selbststudium genügt schon der vierte Teil des Lichtes hinlänglich; mir aber musste daran gelegen sein, recht contrastreiche Negative zu erzielen, um Originalbilder veröffentlichen zu können.

Die Curven Nr. 2 u. 6—9 sind noch mit Hohlspiegeln foc. 50 cm hergestellt[1]), dagegen Nr. 1, 3—5, 10 u. 11 mit foc. 100 cm.

Die Maschine lieferte bei 100 Wechseln pro Sec. eine Mindestspannung von 70 Volt. Es wäre deshalb wohl geeigneter gewesen, bereits hier — so wie es späterhin geschehen ist — das Telephon in den Nebenschluss zu legen, um die Spannung an der Unterbrecherstelle herabzusetzen. Hier aber wurden zunächst bifilare Widerstandsrollen vorgeschaltet, um die Stromstärke zu verringern. Die Richtung oberhalb der Abscissenaxe entspricht wieder der Anziehung. Nach dieser Richtung hin ist auch die Symmetrielinie der Curve verschoben weil mit der Näherung der Membran an die Polschuhe der magnetische Widerstand herabgesetzt wird, und daher der verstärkenden Hälfte der Stromcurve ein erhöhter magnetischer Effect zukommt. Wir sehen daher die Mittellinie, welche der Ruhelage entspricht an einer Stelle, welche weiter von den Polschuhen des Magnets entfernt ist, als die eigentliche Symmetrie-

1) Ohne doppelte Reflexion, ausserdem mit Spiegelunterbelag.

linie.[1]) Aber etwas viel Merkwürdigeres enthalten die Curven 8—5: nur in einem Falle (Nr. 4) stellt sich die Membran nach dem Abklingen, und zwar erst allmählich wieder, in die frühere Ruhelage ein; die anderen Curven, wie auch viele ähnliche nicht abgebildete der gleichen Serie, zeigen, dass die Membran dazu neigt, ganz langsam von der Stelle ab, bei welcher die erregende Kraft ausliess, sich der Ruhelage zu nähern; es hat sogar den Anschein, als ob für längere Zeit ein Verharren ausserhalb der Gleichgewichtslage vorliege. Bei vorhergehenden Versuchen zeigte es sich, dass, wenn ich den Strom zu irgend einer Controle einschaltete und unterbrach, kurz darauf die Ruhelinie aufzeichnete und erst dann den automatischen Ein- und Ausschalteprocess sich abspielen liess, dass dann die Ruhelinie eine falsche Stellung einnahm. Namentlich gab die erste Anordnung (wie bei Curve 2) Gelegenheit zur Wahrnahme dieser Erscheinung.

Den eigenartigen Einfluss einer Gummidämpfung sieht man in Abbildung Taf. II, Nr. 5 sowohl auf die Curvengestalt, wie auch auf das Nachklingen selbst, das hier an die früher schon besprochenen Wellenformen erinnert. (Curve 7—12, Fig. 2.) Das Nachklingen der ungedämpften Membran verlief gerade bei den abgebildeten Curven recht spärlich; in anderen Fällen erstreckte es sich mitunter über den ganzen stromlosen Zwischenraum. Auch die hohen Schwingungen beim Oeffnen (das Schliessen soll hier wegen der Ungenauigkeit gar keine Berücksichtigung finden) des Stromes treten wieder auf. Die Curvengestalt der Sinusschwingungen ist je nach dem Grade der Annäherung des zwölften Obertones an die Tonhöhe der Eigenschwingung mehr oder weniger reich an solchen Partialschwingungen. In einigen Curven der gleichen Gattung sind sie kaum sichtbar.

In den Curven 12—16 wiederholt sich der Vorgang des An- und Abklingens kurz hintereinander; es wurde nämlich der Fallcylinder (Fig. 4, p. 503) späterhin aus zwei durch ein dünnes Zwischenstück F starr miteinander verbundenen Teilen C_1 und C_2 zusammengesetzt. Der Abstand des Contactes von der Excenterschraube S ist übrigens in dieser Figur der Deutlichkeit zuliebe stark übertrieben dargestellt.

1) In den Lichtdrucken ist die feine „Mittellinie" oft nur ganz schwach herausgekommen; eine Lupe wird häufig das Auffinden erleichtern.

[redacted]

Die Curven dieser zweiten Serie über das Nachklingen und Ansprechen haben die grosse, auf die Herstellung verwendete Mühe nur gering gelohnt, weil infolge des schlechten Functionirens des Hülfsapparates das Anklingen selbst ganz entstellt ausfiel. Die Figurenserie 12—16, Taf. II, hat die Unbrauchbarkeit der Vorrichtung erwiesen.

Die Stärke und Beschaffenheit des unterbrochenen Gleichstromes, dessen Wirkung auf die Membran in den Figg. 12 bis 16 zum Ausdruck kommt, weicht von dem früher angewandten wesentlich ab. Die Ausschläge entsprechen einer Brennweite von 1,5 m und sind nicht grösser als 8 mm, also die Durchbiegung etwa 0,03 mm; dazu kommt, dass hohe bifilare Widerstände vorgeschaltet wurden, aber das Wasser an der Unterbrechungsstelle in den Quecksilbernäpfen des Saitenunterbrechers beseitigt worden war. Daher rührt nun auch die zackige Form der Schwingungen. Man muss bedenken, dass in den wenigsten Fällen, wo unterbrochene Gleichströme ins Telephon geschickt werden, die Unterbrechungsstelle unter Wasser steht. Die Wirkung eines Nebenschlusses wurde besonders untersucht, desgleichen festgestellt, dass die Curvenform keine merkliche Aenderung erfährt, wenn der Strom den Magneten schwächt, statt verstärkt. Auch ist die dämpfende Wirkung einer weichen, auf die Membranmitte aufgedrückte Masse in Curve 16 abgebildet. Als Dämpfungsmittel benutzte ich der Einfachheit halber die Innenseite meines Daumens, dessen Haut durch Benetzen und Reiben mit Wasser geschmeidig gemacht war. Die Stärke des dämpfendes Druckes ist ersichtlich aus dem Abstande der Ruhelinie von den Schwingungen selbst. Er übertrifft deren Grösse etwa um das Achtfache.

Anbei eine kurze Uebersicht über die Versuchseinzelheiten:

Nr.	Bifilarer Widerstand in Ω	Nebenschluss in Ω	Bemerkungen
12	2500	5000	Membran wurde losgelassen.
13	2500	—	
14	2500	—	
15	2500	5000	Membran wurde angezogen.
16	4000	—	

Die künstlich gedämpfte Schwingung zeigt, dass der hohe Oberton der Schwingung auf diese Weise kaum geschwächt, geschweige denn unterdrückt werden kann. Noch besser gewahrt man dies in Fig. 8 auf p. 521, welche im Zinkdruck wiedergegeben ist. Das Bild selbst gehört einer später zu besprechenden Serie an.

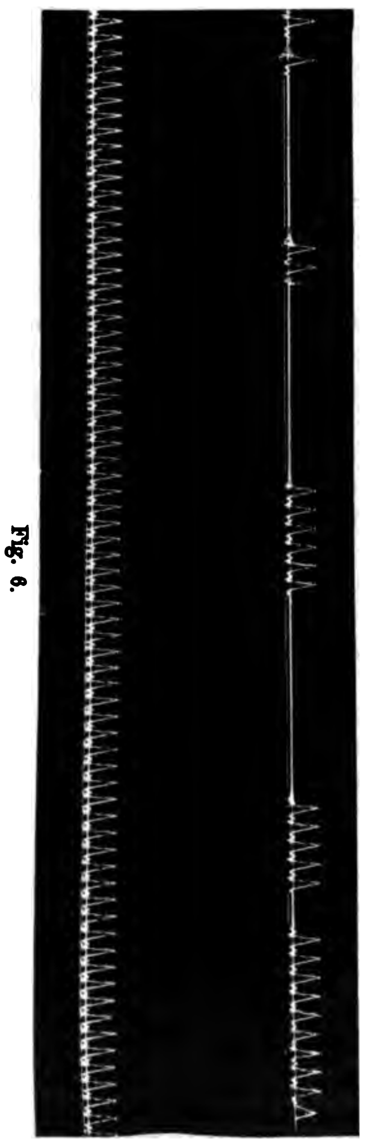


Fig. 6.

Wegen der genannten Mängel gab ich die Fortsetzung dieser Versuche auf. Erst etwa ein halbes Jahr später, leider gegen Ende der mir zur Erledigung dieser vorliegenden Arbeit gestellten Frist, konnte ich mit Hülfe eines richtig arbeitenden Apparates wenigstens noch einige Aufnahmen herstellen, in welchen die Vorgänge beim Oeffnen und Schliessen so dargestellt sind, wie sie wirklich verlaufen. Ein reicheres Material über dieses Thema hoffe ich in nicht zu langer Zeit gewinnen zu können, von dem eine kleine Auslese den Nachtrag zu den weniger einwandsfreien Darstellungen liefern soll. Einstweilen will ich die Construction und Thätigkeit des Hülfsapparates beschreiben.

In zwei versteiften Trägern aus Rotguss, die auf eine eiserne Grundplatte aufgeschraubt sind, lagern zwei einstellbare Stahlspitzen. Zwischen diesen läuft eine Stahlwelle, welche durch eine Riemenscheibe mit zwei Schnurläufen (für verschiedene

Geschwindigkeit) gedreht wird. An die Riemenscheibe ist eine starke Hartgummischeibe angeschraubt, über welche ein Ring aus Bronzeguss gesteckt und durch Schrauben verbunden ist. Der Ring ist durch zwei dünne Sägeschnitte in zwei Hälften, R_1 und R_2, geteilt worden, deren jede mit jeweilig einem Schleifring leitend in Verbindung steht.

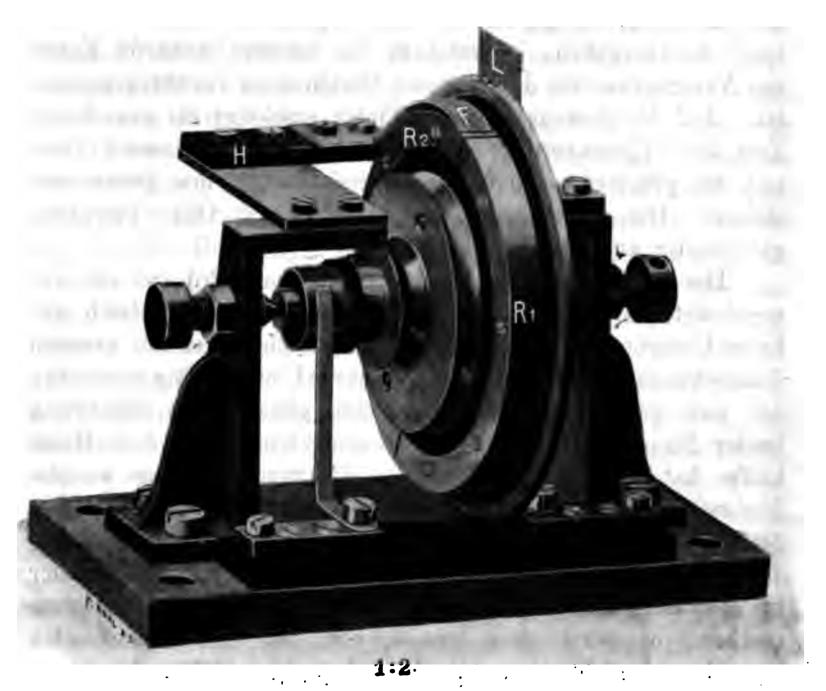


Fig. 7.

Der Sägeschnitt ist durch ein Glimmerplättchen wieder ausgefüllt. Ausserdem läuft noch eine isolirt aufgesetzte, flachringförmige, am Rande abgeschwächte Scheibe mit, die an zwei symmetrischen Stellen ausgeschnitten ist. Einer der Ausschnitte ist in Fig. 7 bei L sichtbar. Dicht davor steht ein Schirm aus gewalztem Neusilberblech von $^1/_{10}$ mm Stärke, in welches zwei übereinanderliegende feine Löcher gebohrt sind. Das auf diese Diaphragmen vereinigte Licht der Bogen-

lampe findet stets den Ausgang durch die obere Bohrung; dagegen ist die untere nur für die kurze Zeit geöffnet, in welcher der Ausschnitt an ihr vorübergeht.

Bei *H* sehen wir einen isolirt aufgesetzten Tisch, von welchem aus sich eine breite Feder *F* über den Ring beugt und mit dem umgebogenen Ende auf diesen schleift. Es muss nun dieses Ende gerade in dem Augenblick über den Sägespalt hinübergehen, in welchem die vordere (scharfe) Kante des Ausschnittes vor dem unteren Diaphragma vorübergegangen ist. Auf der photographischen Platte erscheint für ganz kurze Zeit eine Linienverdoppelung. Der kritische Moment lässt sich bei präciser mechanischer Arbeit auf $^1/_{10}$ mm genau einstellen. Die Controle wird mit Auge und Ohr (Telephon) gleichzeitig ausgeführt.

Die Breite des Sägeschnittes ($^3/_{10}$ mm) wird von der zugeschrägten Feder gerade überdeckt, sodass theoretisch gar keine Unterbrechung eintritt, und praktisch wegen der grossen Umdrehungsgeschwindigkeit ebenfalls die Umschaltung momentan vor sich geht und ebensowenig eine gleichzeitige Zuführung beider Stromquellen ins Telephon eintreten kann. Jede Ringhälfte hat einen Umfang von ca. 150 mm. Nehmen wir die Umlaufsgeschwindigkeit so gross an, dass für einen Strom von 50 Perioden jeweilig zwei Perioden eingeschaltet sind, was also 12,5 Umdrehungen pro Sec. entspräche, so könnte ein Fehler in der Einstellung von $^1/_2$ mm erst $^1/_{75}$ Periodendauer ausmachen; er wird aber thatsächlich bei den vorliegenden Aufnahmen nicht über $^1/_{500}$ Periode $= ^1/_{25000}$ Sec. betragen; mithin selbst bei bedeutend grösserer Trommelgeschwindigkeit zu vernachlässigen sein. Die Schaltung ist wohl ohne weiteres einleuchtend. Alle stromführenden Teile sind durch Hartgummi isolirt. Eine Gefahr des Nebenschlusses besteht in dem knappen Zwischenraum des Sägeschnittes, bez. darin, dass sich über die ausfüllende Glimmerwand kleine Schichten von abgeriebenem Metall lagern. Deshalb muss eine Probe mit dem Telephon vorangehen, nötigenfalls mit feinem Schmirgelpapier die leitende Schicht beseitigt werden.

Alle rotirenden Teile sind zwischen Spitzen laufend exact abgedreht, sodass der mit Schrauben auf das Bogenlampen-

gestell montirte Apparat nicht die geringsten nachweisbaren Erschütterungen zeigt.

Der Antrieb geschah durch die Wechselstrommaschine bez. deren Motor, von welcher ein 3 m langer Schnurlauf (mehrfache Lagen von Hanffäden) herübergelegt war. Die Maschine selbst lief sehr ruhig.

Das An- und Abklingen bei Erregung durch Wechselstrom ist in Nr. 17 dargestellt. Verwendet wurde ein Telephon von Siemens & Halske älterer Art. Die grösste Durchbiegung — entsprechend einer Brennweite von 2 m — betrug ca. 0,06 mm. Aus der verhältnismässig ruhigen und durchaus glaubwürdigen Weise, wie sich hier das An- und Abklingen vollzieht, darf nicht etwa geschlossen werden, dass die früheren Bilder etwas Unrichtiges angeben (abgesehen von der genannten Unvollkommenheit). Vielmehr kommt hier die ungemein dämpfende Wirkung des kräftigen Hufeisenmagnetes zur Geltung, weitaus stärker als bei dem Hörer von Hartmann & Braun. Ausserdem lag hier das Telephon, ganz besonders mit Rücksicht auf seinen starken Oeffnungsstrom, im Nebenschluss, der durch den rotirenden Apparat gebildet und aufgehoben wurde, sodass von einem Oeffnungsfunken keine Rede mehr sein kann.

Das Abklingen zählt zwei bis drei rasch verlöschende Eigenschwingungen. Dann stellen sich zuweilen noch eine Reihe von kleinen Schwingungen ein, etwa der Tonhöhe 1200 entsprechend, die im Original manchmal bis zum Wiedereinsetzen der Bewegung verfolgt werden können, deren Decrement also nicht stark ist. Ausserdem lassen sich wiederum beim Oeffnen (weniger beim Schliessen) des Stromes etliche 20 Schwingungen eines Tones von ca. 3000 Schwingungen erkennen. Die Eigentöne dieses Hörers wurden nicht besonders ermittelt. Lebhafter gestaltet sich das Nachklingen, wenn die Erregung durch Mikrophonströme (Inductionsströme) geschah und in der lebhafteren Curvengestalt hohe Eigentöne erregt wurden. Diese Erscheinung ist besonders bemerkenswert wegen ihrer praktischen Bedeutung. Sie versinnlicht das störende blecherne Rasseln im Hörer (Nr. 18 u. 19).

In Nr. 20 u. 21 ist ein Fall künstlich herbeigeführt, der wohl in solch schroffer Form in der Praxis selten vorkommt; es lösen sich hierbei die beiden Erregungsarten, die vorher

einzeln untersucht wurden, momentan, d. h. ohne jedes merkbare Zeitintervall ab. Alle die Vorgänge des An- und Abklingens werden sich hierbei superponiren. Eine längere Zeit als im vorliegenden Fall wird also die Membran niemals brauchen, um sich endgültig einer Bewegungsform anzupassen. Abgesehen von Störungen im Mechanismus der künstlichen Sprachübertragung könnte es ja möglich sein, dass in der Dynamik der Sprache selbst jähe Aenderungen eines harmonischen Zustandes vorliegen. Z. B. erwecken die auf sogenannte Explosivlaute folgenden Vocale oftmals den Eindruck einer jähen Aenderung. Ich habe Photogramme über diesen Gegenstand aufgenommen und thatsächlich solchen jähen Wechsel gefunden, allerdings nicht gerade da, wo ich sie am stärksten vermutete.

Die Curven für die Vocale sind nicht ganz homogen. Es mag der Grund darin gesucht werden, dass ich am Tage der Herstellung etwas erkältet war, dass also die Rauhigkeit des Kehlkopfes mit ins Spiel kommen konnte; ausserdem hielt ich das Mikrophon in der Hand, weil ich gleichzeitig die Curven beobachten musste (vgl. Taf. IV—VI, Abbildung von Vocalen etc., worin die Gleichmässigkeit der Perioden deutlich hervortritt). Die Trommel lief mit 0,7 m Geschwindigkeit. Die Periodenzahl des Wechselstromes betrug rund 50 pro Sec. Der Name des Vocales thut hier nichts zur Sache; beachtenswert ist seine Lage, die als *f* ungefähr dem mittleren Sprachton einer Männerstimme zukommt; vor allem aber die Form seiner Periode, die in allen drei Fällen der Curve 20 nach längstens einer Schwingung regelmässig wird. Von der Curve 21 kann man fast dasselbe behaupten. Dem allgemeinen Eindruck nach hat sich also ein Uebergangsprocess nach etwa $^1/_{200}$ Sec. abgespielt.

In dem zu Nr. 22—24 gehörigen Experiment ist der alltäglich beobachtete Vorgang der Superposition zweier andauernder Wellenformen künstlich auf die Membran übertragen. Eine Beeinträchtigung der Verständlichkeit von Worten in entsprechender Stärke fand trotz der erheblichen Membranausbiegungen nicht statt.

Ungeachtet der häufigen Spitzen in den Curven, welche auf einen jähen Wechsel der Bewegungsrichtung deuten, treten

doch hier niemals die hohen Eigenschwingungen auf, wie wir sie schon oftmals beim Oeffnen und Schliessen des Stromes beobachtet haben. Eine plötzliche Bewegungsänderung kann demnach nicht deren Ursache sein.

Von der vorliegenden Reihe hätte ich gern eine grössere Anzahl Controlaufnahmen hergestellt; infolge Beschädigung des Spiegels, dessen Oberbelag wegen des trüben Wetters nicht umgehend hergestellt werden konnte (vgl. Anhang), war mir dies leider nicht mehr möglich; doch beabsichtige ich, die Untersuchungen über die Frage des An- und Abklingens gelegentlich weiter zu verfolgen.

Die experimentelle Behandlung des Stoffes ist an sich nicht schwierig; wie man sieht, erfordert sie aber sehr präcise Vorrichtungen; primitive Hülfsapparate, wie ich sie leider anfänglich anwandte, führen leicht zu Irrtümern, keinesfalls aber zum Ziel.

II. Abhängigkeit der Curvengestalt der Membranschwingungen von den Verhältnissen im Stromkreis und von der Beschaffenheit der Erregerquelle.

(Hierzu Tafel III.)

Aus den bisherigen Curven ging bereits hervor, dass bei den principiell gleichen Erregungsarten — von Mikrophonströmen ganz abgesehen — mittels Wechselstrom und gar mittels unterbrochenem Gleichstrom recht verschiedenartige Bewegungsformen entstehen können. Es wird selbst nach gründlicher Durchsicht der vorliegenden Abbildungen eine gewagte Sache bleiben, auf Grund ähnlicher Bedingungen (bez. der Erregungsarten und der Widerstandsverhältnisse etc.) das Aussehen der Curven vorauszusagen; immerhin lassen sich für bestimmte Verhältnisse Schwingungsformen der Membran erzielen, die eines gewissen Grundcharakters nicht entbehren; und die ich deshalb in den Abbildungen Taf. III zusammengestellt habe. Sie beziehen sich nur auf unterbrochenen Gleichstrom, der einer Accumulatorenbatterie mittels Saitenunterbrechers entnommen wurde. Untersuchungen über die Wirkungen eines Inductoriums, sowie eines elektrolytischen Unterbrechers auf die Membran sind in Aussicht genommen.

Um die Uebersichtlichkeit durch weitläufige Combinationen nicht zu stören, verzichtete ich auf das Variiren der Periodenzahl selbst. Wohl aber unterzog ich zwei verschiedenartige Telephone der vergleichenden Behandlung; 1. das Telephon von Siemens & Halske neuerer Art, mit vielen Windungen und hohem Selbstpotential und starker Dämpfung, 2. das Dosentelephon von Hartmann & Braun mit wenig Windungen und geringerer Dämpfung.

Die zu dem Telephon Siemens & Halske gehörige Serie zerfällt in drei Abteilungen zu je drei Gruppen. Die Gruppen unterscheiden sich untereinander durch die Zeitverhältnisse betreffs der Andauer des Stromschlusses innerhalb einer Periode.

Jede Gruppe enthält zwei unterschiedliche Fälle in Bezug auf die Einflüsse des Widerstandes bez. der Dämpfung; von unten nach oben teilen sie sich folgendermaassen ein:

1. Kein Nebenschluss an der Oeffnungsstelle.
2. Wirkung der Dämpfung durch Aufdrücken des Fingers auf die Membranmitte.
3. Wirkung des Nebenschlusses an der Oeffnungsstelle des Unterbrechers.

Für die zweite Abteilung kommt als einzige Aenderung in Betracht, dass die Membran aus ihrer Normalstellung um einen Gewindegang herumgedreht wurde, wodurch sich der Abstand von den Polschuhen um einen etwas stärkeren Betrag vergrössert, etwa um 1 mm.

Abteilung III zeigt die dämpfende Wirkung starker Inductionswiderstände (normale Membranstellung).

Folgende tabellarische Zusammenstellung mag die Uebersicht erleichtern. [1])

---

1) In der Gruppe III, Taf. III gelang es mir leider nicht, die systematische Zusammenstellung einzuhalten, und zwar wegen praktischer Schwierigkeiten bei der Herstellung der Lichtdrucktafeln; ich konnte deshalb die sinngemässe Nummernfolge in Taf. III, Gruppe III nicht einhalten.

Ferner ist zu dieser Taf. II zu bemerken, dass ich in einigen Curven die „Mittellinien" am Originalnegativ mit Tusche nachziehen musste, weil es in Anbetracht ihrer geringen Schwärzung fraglich schien, ob sie sich in der Reproduction deutlich genug abheben möchten.

Die Nummernbezeichnung steht immer an der unterhalb der Curve befindlichen zu der Aufnahme gehörenden Mittellinie.

		Abteilung I	Abteilung II	Abteilung III	
		Membranstellung: normal	weit	normal	
brecher	hoch	1	10	19	Durch Nebenschluss (Dämpfung)
		2	11	20	mechanisch
		3	12	21	—
	tief	4	13	22	Durch Nebenschluss
		5	14	23	mechanisch
		6	15	24	—
	normal	7	16	25	Durch Nebenschluss
		8	17	26	mechanisch
		9	18	27	—
		Vorschaltewiderstände: bifilar		hohe Induction	

Telephon Siemens & Halske.

		Abteilung IV	Abteilung V	Abteilung VI	
widerstand	hohe Induction	28	32	36	Nebenschluss (Dämpfung)
		29	33	37	—
	bifilar	30	34	38	Nebenschluss
		31	35	39	—
		Quecksilberstand: normal	tief	hoch	

Telephon Hartmann & Braun.

Der Quecksilberstand des Unterbrechers wurde durch ehen der Stellschraube in Fig. 3, p. 494 verändert. Die rven lassen selbst am besten erkennen, wie sich dadurch Ausdauer des Stromschlusses verlängert und verkürzt hat.

Ein bestimmtes Maass lag nicht zu Grunde. Die Durchbiegung bei normalem Quecksilberstand — und ohne Nebenschluss oder Dämpfung — betrug etwa 0,1 mm, bei dem Telephon Hartmann & Braun sind sie in Anbetracht der kleinen Membran relativ stärker.

Die bifilaren Vorschaltwiderstände waren so gross, dass der Inductionswiderstand der Telephonspulen fast vernachlässigt werden dürfte, speciell bei dem Telephon Hartmann & Braun, wo er 2000 Ω betrug, also wenn man dem Widerstand des Telephons in Ω einen zehnfachen Inductionswiderstand schätzungsweise beimisst, immer noch ca. 60 mal so gross.

Zu Inductionswiderständen für das Telephon von Siemens & Halske wurden sehr fein lamellirte Weicheisenmagnete in geschlossener Form benützt (Blechstärke 0,18 mm), deren Bewicklung fast überlastet war, sodass mit einer hohen Sättigung (und daher sehr hohen Induction) gerechnet werden dürfte. Die starke Verzögerung des Stromes drückt sich deutlich in den Curven aus. Namentlich bei dem Telephon Hartmann & Braun, dessen vorgeschaltete Inductionswiderstände aus gewöhnlichen, geschlossenen Drosselspulen mit Drahtbündeln als Eisenkern, sind die Unterschiede für beide Widerstandsarten sehr drastisch. Man vergleiche z. B. Curve 31 mit 29. Die akustische Wirkung änderte sich natürlich ebenso auffallend, der Ton war analog der Curve 31 sehr reich an Obertönen, scharf und blechern, während er im anderm Fall (Curve 29 und ähnliche) schwach und farblos wurde, in Nr. 28 noch weicher als die mit der Wechselstrommaschine hergestellten Töne.

Beachtenswert ist es, dass beim Oeffnen des mit hoher Induction behafteten Kreises, das mit starkem Funken der Quecksilberunterbrechungsstelle vor sich ging, die Membran zwar oft sehr steil zurückfiel, aber niemals kleine Schwingungen ausführte, wie man es in den übrigen Fällen sieht, wo die Induction möglichst gering ist, der Stromabfall daher sehr schnell von statten geht.

Die Abbildungen in Fig. 8, geben einen Teil ähnlicher Versuche wieder, wobei etwa doppelt so grosse Durchbiegungen erzielt wurden. Es wurde auf die zweifache Reflexion am

Hohlspiegel verzichtet, die Brennweite betrug 75 cm. Die Wasserspülung der Oeffnungsstelle wurde beibehalten.

Man beachte die bereits früher erwähnte Wirkung der mechanischen Dämpfung, wobei die hohen Partialschwingungen nicht erdrückt werden können. Dem allgemeinen Eindruck nach ähneln diese Curven den am Anfang der Abhandlung abgebildeten (vgl. (p. 489 u. 490).

Im Anschluss hieran soll auf die Curven hingewiesen werden, welche durch Erregung mittels der andauernden oscillatorischen Stromschwankungen im Simon-Dudell'schen Flammenbogen erzeugt wurden. (Taf. II, Curven 25 u. 26.)

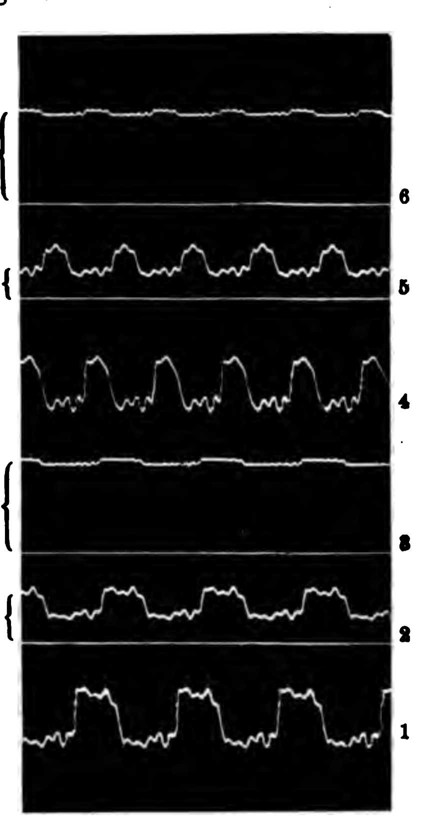


Fig. 8.

Unterbrochener Gleichstrom von 100 Perioden.

(Verlauf in der Abbildung von rechts nach links.)

Curven 1 u. 4 ohne Nebenschluss,
Curven 2 u. 5 mit Nebenschluss,
Curven 3 u. 6 mit Nebenschluss und mechanisch gedämpft.

Das parallel zu den Kohleenden angelegte Telephon giebt ja nach der angewendeten Stromstärke einen lauten Ton, der bis zum Schrillen einer Dampfpfeife gesteigert werden kann. In Anbetracht der ungeheuren Lautwirkung benutzte ich eine geringe Vergrösserung durch einen Hohlspiegel von 30 cm foc., eine stärkere wäre indessen vorzuziehen gewesen; wegen der Dringlichkeit der Versuche konnte ich diese Aenderung nicht mehr vornehmen. Die Originalapparate stellte das

physikalische Institut in Frankfurt zur Verfügung. Hr. Prof. Dès Coudres hatte die Freundlichkeit, die Aenderungen für die Schaltung etc. zu treffen und den im Nebenzimmer aufgestellten Apparat zu bedienen. Die Lampe functionirte nicht immer gut, es war mehr eine Glückssache, den Augenblick auf der photographischen Platte festzuhalten, wo der Ton rein klang. Die Tonhöhe ergiebt sich aus der Umlaufsgeschwindigkeit der Trommel, welche sich auf 2 m belief. [1])

Wir haben es also mit Tonlagen von 1100—2500 Schwingungen zu thun. Viele davon sind recht schön sinusförmig, soweit man dies in einem Stromkreis mit Eisen etc. erwarten durfte. Die grösseren Curven weichen am stärksten von dieser einfachen Schwingungsform ab, es kommt zur Bildung hoher Obertöne. Den Ursachen kann ich nicht nachgehen, es liegen zu viele Möglichkeiten vor, auch soll die telephonisch gewonnene Curvenform weder für noch gegen die Annahme sprechen, dass die Form sinusartig sei. Wohl aber lässt sich die Homogenität des andauernden Singens controliren; bei den vorliegenden Versuchen war sie nur selten vorhanden, das eigentümliche „Maunzen" der Lampe lässt sich in den Aufnahmen sehr schön verfolgen; leider kann ich nur kurze Stücke dieser Stellen reproduciren (Figg. 25 u. 26, Taf. II).

Soll das Verfahren mit einiger Sicherheit Aufschluss geben, ob keine Partialschwingungen der Stromcurve vorliegen, so muss man eine Tonlage heraussuchen, bei welcher keine der Obertöne des Telephons ansprechen. Von dem Telephon

1) Diese Geschwindigkeit wurde mit Hülfe der Secunden-Springuhr bestimmt, im allgemeinen unterlag sie keinen erheblichen Schwankungen, d. h. grösser als 5 Proc.; rasche Geschwindigkeiten, zwischen 1 und 2 m, konnten lange bis auf 1 Proc. genau aufrecht erhalten werden, ich musste aber zu diesem Zweck den antreibenden Motor (ein recht empfehlenswertes Modell, mit Fliehkraftregulator, von Alfred Schöller in Frankfurt a. M.) an eine gesonderte Accumulatorenbatterie legen, weil die Schwankungen der Bogenlampe sich in merklichen Spannungsschwankungen äusserten, welche zu Ungleichmässigkeiten der Tourenzahlen Veranlassung gaben. Genaue Tonhöhen wurden mittels Stimmgabeln festgestellt. Meistens genügte es aber, die Tonlage nur annähernd zu erfahren. Die genaue Bestimmung der Wechselstromfrequenz hätte in Anbetracht der Schwankungen des Erregerstromes zu recht umständlichen Messungen geführt.

Siemens & Halske ältere Art besitze ich keine gesonderte Darstellung der Membrantöne. Ich kann deshalb keinen Aufschluss erteilen über solche Eigentöne, die etwa in den Figg. 25 u. 26 zum Vorschein gekommen sind.

III. Einfluss der Eigentöne.

(Hierzu Tafel V, untere Hälfte.)

Die Frage nach den Eigentönen der Membran ist eine an und für sich sehr interessante; sie gewinnt besondere Bedeutung für die Untersuchung, was bei einem Photogramm lediglich der erzwungenen Schwingung entspricht und welche Abweichung hiervon zum Teile oder ganz ausschliesslich auf Kosten der Eigenschwingung gesetzt werden darf. Zur Beantwortung dieser Frage bieten meine flüchtigen Untersuchungen kein ausreichendes Beweismaterial; aber aus den Abbildungen erkennt man immerhin den störenden Einfluss dieser Obertöne auf die Curvenform, mithin auf den Klang an und für sich. Die kurz vor Beginn der Versuche erschienene Abhandlung von Max Wien über: „Die akustischen und elektrischen Constanten des Telephons“ kam mir erst nachträglich zur Kenntnis, sonst hätte ich wohl auf den Gang seiner Experimente Rücksicht genommen und das photographische Analogon herzustellen versucht. Uebrigens hatte ich bereits einen ähnlichen Weg eingeschlagen. An Stelle der jedenfalls viel geeigneteren Wechselstromsirene verwendete ich einen rotierenden Gleichstromunterbrecher, den ich zufällig im Laboratorium der Firma Hartmann & Brann vorfand. Er hat das Aussehen eines Collectors, enthält 48 Segmente, deren leitende Oberfläche etwa doppelt so breit ist, als der isolirende Zwischenraum. Der Strom von 70 Volt wurde mittels gewöhnlicher Schleiffeder aus Bronzeband zugeführt. Den Antrieb besorgte der Elektromotor meiner Dynamomaschine. Ein genaues Einstellen auf eine bestimmte Tourenzahl gelang mir schwer wegen der Schwankungen des Motors. Von meinem Platz aus konnte ich durch Reguliren des Nebenschlusses des Motors eine Frequenzschwankung von etwa 10 Proc. auf- und abwärts herbeiführen. Ich beobachtete deshalb beim Anlaufenlassen und Steigern der Tourenzahl den Eintritt eines lauten Pfeifens im Telephon. Daraufhin wurde die herrschende

Frequenz zu erhalten gesucht. Wenn alles zur Aufnahme bereit stand, stellte ich eine möglichst genaue Resonanz her und nahm die Belichtung etc. vor. Die Frequenz ergiebt sich genügend genau aus der Trommelgeschwindigkeit, die 1 und 2 m pro Secunde betrug. Das Resonanzbereich ist nicht scharf abgegrenzt, entsprechend der starken magnetischen Dämpfung. Dass für höhere Partialtöne mehrere dicht nebeneinanderliegende Resonanzmaxima vorhanden seien, ist mir nicht aufgefallen; ich führte diesen Umstand jedenfalls auf die verhältnismässig weite Ausdehnbarkeit des Resonanzbereiches zurück, worauf ja auch Hr. Max Wien hinweist; doch werde ich künftighin auf diesen Punkt besonders achten. Die Figg. 14, 3 u. 4 in Taf. V beziehen sich auf die Grundschwingung der Membranen der Telephone von Hartmann & Braun und von Siemens & Halske neuerer Art. Sie liegt ungefähr bei *es''* (610) bez. *f''* (710). Letztere Zahl deckt sich ziemlich mit der von Hrn. Max Wien gefundenen. Höhere Obertöne zeigten sich bei ca. 2200 und 3800 Schwingungen (Figg. 20 u. 19). Zur Gewinnung dieser Unterbrechungszahl musste der Collector bereits 80 Touren pro Secunde machen; dabei fingen die Segmente an sich zu verbiegen; aus diesem Grunde musste ich von der Steigerung der Frequenz absehen. Ohne Zweifel hätte ich sonst den höheren Eigenton gefunden, den Wien auf über 5000 angiebt.

Ueber die räumliche Beschaffenheit der Obertöne — etwa ihre Knotenlinien — giebt die genannte Arbeit keinen Aufschluss. Aus den Aufnahmen 9, 11, 14, 19 u. 20 entnehmen wir, dass die Partialtöne des Dosentelephons von Hartmann & Braun nicht wesentlich von der Ebene der erzwungenen Grundschwingung abweichen, solange sie im Resonanzbereich mit der erzwingenden Kraft liegen. Anders gestaltet sich ihr Verlauf, wenn dieses Bereich nach oben oder unten überschritten wird. Curve 13 (mit ca. 690 Schwingungen) und Curve 12 (mit ca. 580 Schwingungen) stellen diese Fälle dar. Es entstehen Schnörkellinien; die Membran fängt zu schlottern an (um den treffenden Ausdruck L. Hermann's zu gebrauchen).[1]

1) Dieses Schlottern vollzieht sich aber keineswegs symmetrisch zum Mittelpunkt, wie ich schon anfänglich erwähnte. Ein dort aufgesetzter Spiegel zieht höchst verworrene Linien nach allen möglichen Richtungen.

Viel schlimmer wird diese Erscheinung bei dem Telephon von Siemens & Halske. Die analogen Figuren sind Nr. 4, 2 u. 1 dargestellt. Curve 4 unterscheidet sich von Curve 3 dadurch, dass die Membran um einen Gewindegang, ca. 1 mm, von den Polschuhen entfernt wurde.

Inwieweit sich der Grundton der Membran als harmonischer Partialton bemerkbar macht, mögen die Curven 9—11 bez. 5—8 illustriren. Ferner lässt sich sein Einfluss auf Tonhöhen von etwas niederer oder höherer Lage als der genauen tieferen Octave entspricht, noch recht gut verfolgen in Nr. 8 und 9. Dagegen verlieren die grotesken Formen der analogen Figg. 7 und 6 an Uebersichtlichkeit. Hier wäre aber die Erregung durch Wechselstrom entschieden notwendig gewesen, weil man gar nicht weiss, welche Einzelheiten in der Periode der erzwingenden Kraft enthalten waren. Dass nämlich zur Erregung der reinen Eigenschwingung eine beliebig gestaltete periodische Kraft verwendet werden kann, das geht aus Curve e'' der Gruppe $a'-a''$ in Taf. V hervor, wo es sich darum handelt, den Einfluss des Eigentones auf die Curvengestalt von Vocalen zu untersuchen. Der ins Mikrophon schrill angesungene Vocal *A* auf e' hatte gewiss eine komplicirte Stromperiode zur Folge. Der Effect auf die Membran ist aber ganz einfacher Art. Einen strengen Beweis enthält das Gesagte nicht, aber es hat die Wahrscheinlichkeit für sich. Die höheren Eigentöne des Telephons Siemens & Halske (älterer Art) habe ich durch Singen und Pfeifen in das Mikrophon herauszufinden versucht. Die Mikrophonmembran wurde mit einem Wattebausch besonders gedämpft, denn deren Eigenschwingungen spielen ebenfalls eine selbständige Rolle. Der Grundton liegt wiederum bei 730 (Fig. 18). Ferner sprach ein gepfiffener Ton von 1100 Schwingungen sehr laut an (Fig. 17); verhältnismässig stärker aber die Octave dieses Tones von 2200 Schwingungen, der als eigentlicher Partialton aufzufassen ist, und welcher seine Schwingungen in völlig abweichender Richtung ausführte, sodass das Photogramm ein verschwommenes Bild darstellt (Fig. 15).

Die Klangfarbe der hohen Obertöne, worunter sich jedenfalls noch die von M. Wien genannten viel höheren, nämlich ca. 5000 und nochmals höhere, einmischen, ist metallisch,

blechern; durch ihre Existenz wird wahrscheinlich das Klirren und Rasseln hervorgerufen, das wir leider so oft bemerken; beim Phonographen, namentlich bei den lautsprechenden Apparaten muss fast stets ein derartiges Rasseln mit in Kauf genommen werden. Ich beobachtete häufig die Wiederkehr des blechernen Vibrirens bei gleicher Tonhöhe und überzeugte mich, dass es nicht etwa den Teilen des reproducirenden Apparates (Schalltrompete etc.) zuzuschreiben ist. Vielmehr mögen die Eigentöne der Aufnahmemembranen die Schuld tragen. Der Umstand, dass das schreibende Hohlmesser des Phonographen (oder dessen Ersatzstück bei anderen Constructionen) durch die Arbeit des Einschneidens in das Wachs eine fortwährende Dämpfung erleidet, kann nicht als absoluter Hinderungsgrund für die Aufnahme der Eigenschwingungen angesehen werden, namentlich bei hohen Schwingungen, deren Amplitude an und für sich gering ist.[1])

Wie vorhin erwähnt, neigt auch die Mikrophonmembran dazu, Schwingungen, die ihren Eigentönen entsprechen, verstärkt wiederzugeben. Man braucht nur chromatisch in das Mundstück hineinzusingen und zu pfeifen, um an den deutlichen Mitschwingungen solche Resonanzstellen zu ermitteln. In hohem Grade machen sie sich bemerklich bei dem Mikrophonmodell der Telephonstationen der Reichspost, die leider noch zum grossen Teil in Betrieb sind, allwo ein System von ineinander gelagerten Kohlewalzen mit der Holzmembran starr verbunden ist. Die Filz- oder Federdämpfung beugt wohl weiteren Eigenwilligkeiten vor; allein die Stärke der Resonanz bei der Membran herrscht gleichwohl an. Sehr viel mehr in dieser Quelle, als in den Eigenschwingungen der Hörermembran muss der Uebelstand der gestörten Deutlichkeit gesucht werden; es ist bei neueren Constructionen auch gelungen,

1) In der genannten Arbeit von M. Wien findet sich p. 455 Anmerkung 2 ein Hinweis auf das charakteristische „Telephongeräusch", welches durch sehr hohe Schwingungen hervorgebracht wird. Anscheinend sind hier die sehr hohen Formanten der Consonanten (Zischlaute) gemeint. Dann darf wohl auch das permanente Geräusch auf solche hohe Frequenzen zurückgeführt werden, welches man bereits vernimmt, wenn nur der Hörer mit dem Mikrophon in Verbindung steht, ohne das äussere Erschütterungen auf dieses wirken.

die Eigenschwingungen wesentlich abzuschwächen, so z. B. in allen Kohlepulvermikrophonen (Berliner's Universal-Transmitter, Mix & Genest etc.).

Meiner experimentellen Beobachtung nach werden die hohen Eigentöne, welche das Rasseln bedingen, in verhältnismässig stärkerem Maasse hervorgerufen, wenn die Amplitude der Membrandurchbiegung vergrössert wird, und zwar über die Grenze hinaus, welche man für Reproduction der Sprachlaute einhalten muss. Der Grund ist nicht ohne weiteres klar. Bei Stimmgabeln, (Zungen, Saiten und dergleichen,) welche als homogene Gebilde betrachtet werden müssen, und deren Teile einer gleichartigen Spannung etc. unterliegen, beobachtet man eher das Schwächerwerden der Partialtöne bei wachsender Amplitude des Grundtones. Hohe Obertöne, der 18te oder 54te, erscheinen nur bei hartem, kurzem Anschlagen.

Darstellung von Sprechlauten.

(Hierzu Tafel IV u. VI.)

Die bisher eingeschlagene Methode zur Herstellung von Photogrammen kleiner Schwingungen ist wohl die denkbar einfachste. Sie wird auch für denjenigen, der sich nie mit ähnlichen Versuchen beschäftigt hat, gewiss keine Schwierigkeiten bieten. Gerade wegen ihrer Einfachheit empfahl mir Hr. Prof. W. Wien, den Versuch zu machen, mittels dieser Methode die geringen Schwingungen zu photographiren, welche bei der telephonischen Sprachübertragung vorkommen. Die modernen Telephone und Mikrophone leisten gewiss Vortreffliches in der getreuen Wiedergabe der gesprochenen Worte, sodass man an der Charakteristik der Schwingungsform ihrer Membranen keinen Zweifel mehr hegen darf. Wenn also überhaupt in dem Photogramm sprachlicher Vorgänge ein brauchbares Mittel zu deren Studium erblickt werden kann, so wäre es wohl wünschenswert, auf einem solch einfachen Weg zu diesen Aufnahmen zu gelangen.

Von seiten der Physiologen und Sprachforscher wurden deshalb seit langer Zeit Versuche angestellt, die Schwingungen von Membranen aufzuzeichnen. Aber erst die photographische

Methode ermöglichte es 1889 L. Hermann[1]), als dem ersten, getreue Abbilder der wirklichen Membranbewegung ohne störende Einflüsse eines willkürlich schwingenden Uebersetzungssystems zu liefern. Seine bis heute fortgesetzten, ungemein präcisen Untersuchungen haben ein immer feineres mechanisches Functioniren seiner Hülfsapparate bedingt. Die Methode ist kurz folgende: Die zu analysirenden Laute werden gegen die Aufnahmemembran eines Phonographen gesprochen bez. gesungen. Darauf wird die reproducirende Membran eingeschaltet, deren Bewegungen von ihrer Mitte aus auf ein Hebelsystem übertragen werden, woran ein Spiegel sitzt. Die Uebersetzungen sind derartig gross, dass bei einer Brennweite von nur 65 cm eine 740 fache Ordinatenvergrösserung erreicht wird, ja bei Anwendung von zweimaliger Hebelübersetzung eine solche von über 4000. Letztere diente hauptsächlich zur Abbildung der Schwingungen von Consonanten. Diese Uebersetzungsverhältnisse sagen mehr denn weitere Ausführlichkeiten, mit welch enormer Präcision die mechanischen Teile ausgeführt sein müssen. Später hat A. Samojloff[2]) eine einfache Methode publicirt, bei welcher der umständliche Apparat reducirt wird bis auf eine Membran aus gepresster Korkmasse, gegen welche gesprochen wird und deren Bewegungen von der Mitte aus auf einen Spiegel übertragen werden, der von einer schwachen Feder gegen die Membranmitte angedrückt wird. Diese Methode hat den grossen Vorzug der mechanischen Einfachheit, ferner der Zeitersparnis bei der Aufnahme; denn die Walze des Phonographen muss beim Reproduciren ganz langsam laufen, um jede Eigenschwingung des Hebelsystems möglichst zu vermeiden.

Samojloff's Einrichtung gestattet leider keine directe Controle durch das Gehör. Es steht aber nichts im Wege, die gleiche Vorrichtung am Telephon anzubringen. Ich glaube wohl, dass ich mich zur Nachahmung seiner Methode (bei dieser Combination) entschlossen hätte, wenn mir die ganzen Arbeiten auf besagtem Gebiete bekannt gewesen wären. Ich erfuhr davon erst nach Beendigung meiner Versuche. Dank

1) L. Hermann, l. c.
2) A. Samojloff, l. c.

dieser völligen Unabhängigkeit enthalten die Ergebnisse manche Einzelheiten, die bei den anderen Methoden weniger oder gar nicht zu Tage getreten sind; andererseits gewinnen dadurch thatsächliche Uebereinstimmungen an Wert. Ueber die eigentliche phonetische Bedeutung der Curven Betrachtungen anzustellen, kann nicht mehr meine Aufgabe sein. Ich beschränke mich daher auf eine kurze Erklärung mit besonderer Berücksichtigung der Fehlerquellen.

Ein Sprechtelephon in Dosenform, wie das bisherige von Hartmann & Braun, nur mit wesentlich feinerer Wicklung, stand mir nicht schnell genug zur Verfügung. Ich werde es aber künftighin den übrigen vorziehen, weil die Membranschwingungen nicht so wirre Formen annehmen, wie es bei den Siemens'schen Hörern, namentlich dem neueren der Fall war.

Das bereits erwähnte Mikrophonmodell der Reichspost in Verbindung mit dem Siemenshörer erwies sich gänzlich unbrauchbar. Es musste ein derartig starker Strom verwandt werden, dass sich die Kohlewalzen erwärmten, oder so laut gesprochen werden, dass es zum Abreissen der lockeren Contacte kam.

Dagegen gab das Mikrophon von Berliner (Universal-Transmitter) einen sehr guten Effect. Ich will gleich hier bemerken, dass die Anwendung starker Ströme im Kohlepulvermikrophon kein Nachteil für die deutliche Lautübertragung sein kann. Nur das „Summen lockerer Contacte“ wird naturgemäss stärker. Ich selbst schloss den Strom von zwei Accumulatorzellen kurz mit dem Mikrophon. Es erwärmte sich nach etwa $^1/_4$ Stunde merklich. Bei Versuchen, die im Würzburger Institut mit der sprechenden Bogenlampe angestellt wurden, musste die Mikrophonmembran fortwährend gedreht werden, um einem Verbrennen des Kohlepulvers etc. vorzubeugen. Dabei wurde es sehr heiss. Trotzdem vollzog sich die Lautübertragung mit einer vorzüglichen Reinheit, bei starkem Singen oder Sprechen ebensogut wie bei schwächerem.

Die störenden Nebengeräusche entstehen durch zu starkes Schwingen der Mikrophonmembran, hauptsächlich aber durch das Schlottern der Eisenmembran bei zu grossen Excursionen.

Die Deutlichkeit des Telephons litt an und für sich nicht

durch dieses Rasseln. Der Klangeffect war so gross, dass man an allen Stellen des Zimmers, wohin der Hörer zu Controlversuchen gebracht war, die sämtlichen Worte verstand. Diese Stärke liegt ungefähr den Aufnahmen auf Taf. VI zu Grunde, sowie den jeweilig grössten Curven der Taf. IV. Dortselbst sind Gruppen zu je drei Stärkegraden aufgeführt, die mittlere entspricht der von starken Beiklängen fast durchweg freien Membranschwingung; die noch kleinere derjenigen, welche den Klang völlig rein wiedergiebt, ohne jeden näselnden Phonographenton. Diese Stärkeabstufungen gelten natürlich nur annähernd, ebenso wie auch die störenden Erscheinungen von der Art des Vocales, seine Höhe etc. abhängig sind.

Das Vergrösserungsverhältnis berechnet sich auf etwa 80, da die Brennweite des Spiegels 200 cm betrug. Die effective Durchbiegung muss aber immer wieder in Bezug zu dem Radius beurteilt werden; L. Hermann's Phonographenmembran hat 16,5 mm Radius, die des Siemens'schen Hörers 43 mm (ohne Rand). Es ist ferner zu bedenken, dass etwa die 8fache Kraft notwendig ist, um eine Membran von halber Grösse um den gleichen linearen Betrag durchzubiegen.

Mit der Anordnung von Samojloff liesse sich daher leicht die gewünschte Vergrösserung erzielen. Je nach der Belichtungsstärke (cet. par.) fällt die Dicke der Linie aus; sie beträgt bei den Originalaufnahmen zu Taf. IV—VI etwa 0,1 mm. In der Reproduction wird sie leider stark verbreitert und zwar um einen constanten Betrag nach beiden Seiten, sodass die dünnen Curven verhältnismässig mehr an Schärfe einbüssen als die dicken.

Bei schneller Bewegung des Lichtpunktes (reellen Bildes des Diaphragmenpunktes) auf der Filmsschicht entsteht eine feinere Linie, als sie sich nach den optischen Verhältnissen berechnet, bei geringer Bewegung infolge der Dispersion trüber Medien eine wesentlich gröbere. Verfeinernd wirkt auch das Vorhalten einer Gelbscheibe, es schwächt natürlich die Schwärzung. Ich habe mehrfach bei gleicher Vergrösserung Linien von ca. $^1/_{20}$ mm Breite erhalten und bin auch gern bereit, Copien solcher Aufnahmen, eventuell kleine Originalfilms zur Ansicht zu versenden.

Bei Anwendung einer Lupe lassen derartig feine Curven von 1 mm Amplitude noch recht viele Einzelheiten erkennen.[1]) Alsdann hätten wir es mit Durchbiegungen zu thun, wie sie den Abbildungen von Hermann's Vocalcurven zukommen; mithin konnte auf die Hebelübertragung verzichtet werden und erst wenn zur Ermittelung von Consonanten die Vergrösserung auf diesem primitiven Weg nicht mehr ausreicht, möchte ich die Combination meiner Anordnung mit der von A. Samojloff zur Anwendung gebrachten Uebersetzung empfehlen.

Einfluss der Eigenschwingungen der Membran auf die Curvenform der Vocale.

Wir haben zu Anfang bereits gesehen, dass selbst bei geringer Tonhöhe die Verschiedenartigkeit im Aussehen der Curven merklich abhängt von der Periodenzahl der erregenden Kraft. Der Einfluss wird sich um so weniger geltend machen — bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen — je weiter die erzwungene Periode von der Eigentonhöhe entfernt liegt; ferner, je weniger irgend ein harmonisches Verhältnis zwischen beiden Schwingungszahlen vorliegt. Eine strenge Durchführung dieser Untersuchung müsste mit völlig gleichartigen Erregungsformen — etwa mittels der Wechselstromsirene — vorgenommen werden, bei anhaltend gleicher Stärke. Dies ist hier nun nicht geschehen; als Erregerquelle dienten die Wechselströme des Transformators, in dessen Primärspule das Mikrophon lag. Dieses wiederum wurde durch Ansingen des Vocales *A* erregt. Da ich persönlich eine umfangreiche Tenorstimme besitze, so konnte ich mittels Bruststimme und voix-mixte die beiden Octaven von *A* bis *a'* ansingen (und zwar in den Tonfolgen der *F*-dur). Die weitere Octave bis *a''* erreichte ich durch Anwendung der Fistelstimme (Falsett). Nun ist es ja bekannt, dass selbst bei „ausregistrirten“ Stimmen sich die Klangfarbe mit der Tonhöhe ändert; namentlich bei höheren Tönen gelingt die Färbung nicht immer nach Wunsch.

1) Auch beim Betrachten der Reproductionen wird eine Lupe manche Einzelheiten aufdecken, wenngleich die eigentlichen Feinheiten bei der Reproduction durch Lichtdruck verloren gehen.

Die periodisch erregende Kraft war mithin keineswegs homogen; auch die Tonstärke konnte nur annähernd nach dem subjectiven Eindruck aufrecht erhalten werden. Trotzdem zeigen die 3 Gruppen auf Taf. V recht deutlich, wie sich die Membran des Siemens'schen Hörers den einzelnen Tonhöhen gegenüber verhielt. Von *A* bis *b'* machen die Abbildungen einen recht glaubwürdigen Eindruck, d. h. man vermeint aus ihnen die Charakteristik des Vokales herauslesen zu können, ohne durch eine starke Beimischung von ungewünschten Schwingungen irre geführt zu werden. In dieser Beziehung sind sie sehr ähnlich den auf anderem Wege gewonnenen Vocalschwingungen (vgl. L. Hermann und A. Samojloff). Darüber hinaus verliert zunächst die charakteristische Färbung des Vocales in der Singstimme, wenngleich ich bemüht war auf Kosten des Timbres bez. der Klangschönheit einen möglichst deutlichen Vocal *A* zu singen. In diesem Umstande darf aber nicht die hauptsächlichste Ursache zu der völligen Charakterlosigkeit der höheren Membranschwingungen gesucht werden; vielmehr zeigt sich unverkennbar die Einwirkung der Eigenschwingung auf die Tonlage *e'*, *f'*, woselbst der Eigenton die Rolle des ersten Obertones spielt und gar im Bereich *e'' f'' g''*. (Leider fehlt in Gruppe *a—a'* das *g'*.) Ich weise zurück auf die Abbildungen des Eigentones, der in Nr. 3 und 4 auf gleicher Tafel isolirt dargestellt wurde. Die Erregung blieb damals homogen, wenn auch nicht sinusförmig. Zu dem Grundton der Eigenschwingung gesellt sich nun noch für manche Lagen (z. B. *a' b' e'' a''*) ein höherer Partialton, der sich anscheinend nicht nur einmischt, sondern auch häufig die Amplitude der erzwungenen Schwingung herabzudrücken sucht. Dieses Ereignis tritt im allgemeinen nur bei relativ starker Amplitude der erzwungenen Schwingung auf. Gerade diese Curven darf ich wohl als Illustration zu der Schlussbemerkung der M. Wien'schen Abhandlung (p. 458) anführen. Diese Arbeit macht auch wohl weitere Bemerkungen über den Einfluss der Eigentöne auf die Verständlichkeit gesprochener Worte überflüssig; nur möchte ich noch darauf hinweisen, dass es offenbar in manchen Fällen unangebracht ist, bei mangelnder Deutlichkeit den Fernsprechenden zu ersuchen, lauter zu sprechen; denn dadurch werden ja erst recht die

rasselnden Partialtöne der Telephonplatte überhand nehmen; weit eher lässt sich hoffen, dass durch Verlegen des Sprechtones in ein höheres oder tieferes Bereich die Verständlichkeit gefördert wird.

Ungeachtet der Wahrnehmung, dass der Spiegel ausser seiner Hauptbewegungsrichtung noch kleinere Schwingungen nach der Seite ausführt — eine Erscheinung, deren Beurteilung nützlich sein kann und deren Auftreten bei Anwendung eines Spaltdiaphragmas wohl unerkannt geblieben wäre — ungeachtet dessen behielt ich das punktförmige Diaphragma bei. Zukünftig wird es angebracht sein, beide Diaphragmen gleichzeitig oder abwechselnd zur Anwendung zu bringen, um den Unterschied genau verfolgen zu können.

Es wurden nun sämtliche klingenden Vocale und Consonanten des deutschen Alphabetes aufgenommen, ferner gemischte und nasale Laute. Die Filmsbreite betrug gewöhnlich 10 cm; doch genügt die Breite von 3 cm vollauf, um die Regelmässigkeit der periodischen Wiederkehr beobachten zu können. Jeder Vocal etc. wurde auf vier Tonhöhen gesungen, nämlich auf *c*, *e*, *g*, *c'*. Von der grossen Anzahl will ich nur einen Teil veröffentlichen, der zur Genüge erkennen lässt, welche Mannigfaltigkeit und Regelmässigkeit auch bei Anwendung dieser einfachen Uebertragungsart zum Vorschein kommt. Bei der Auswahl wurde darauf Rücksicht genommen, dass verwandte und ähnliche Laute zur Ausbildung gelangten. Z. B. „*oe*" vergleichbar mit *o* und *e*; oder *ae* mit *a* und *e*; ferner *a* mit *oa*, d. h. ein helles *a* mit einem dunklen. Um möglichste Reinheit in der Aussprache dieser Vocale zu erreichen, befolgte ich die Anweisungen, die Karl Hermann[1]) in seinem Lehrbuch erteilt, und die ich auch dank des persönlichen längeren Sprachunterrichtes durch den Verfasser selbst wohl richtig anwenden lernte. Dem Consonaten *r* habe ich eine bevorzugte Stellung eingeräumt (Taf. IV, untere Hälfte), weil er ja durch seine „Schnurrperiodik" ein besonderes Interesse gewinnt. An Regelmässigkeit in der Wiederkehr dieser Periodik lässt die Wiedergabe wohl nichts zu wünschen

1) Die Technik des Sprechens von Prof. Karl Hermann, Frankfurt, Verlag von E. v. Mayer (Neumann'sche Buchhandlung).

übrig und begründet auch bis zu einem gewissen Grade die Verwendbarkeit des angewandten Darstellungsverfahrens zur Untersuchung ähnlicher Vorgänge.

Fig. 9 zeigt, was unter Schnurrperiodik verstanden werden soll; ausserdem bietet sie einen Vergleich des Reproductionsverfahrens mittels Holzschnittes gegenüber demjenigen mittels Zink- oder Lichtdruckes.

Mit dem Hörer von Siemens & Halske älterer Construction, der weniger zur Bildung störender Partialtöne neigte, gewann ich noch eine Reihe von Lauten, die etwas übersichtlicher geordnet sind (Taf. IV, obere Hälfte). Sie entsprachen alle der gleichen Tonhöhe *d'*, bei welcher die Wieder-



Fig. 9.

gabe verhältnismässig sehr rein geschah, und welche Stimmlage mir persönlich sehr günstig erschien, um alle Schattirungen in der Aussprache und Stärke der Laute zu beachten.

Ausser diesen einfachen Lauten suchte ich noch die Photogramme von zusammengesetzten Lauten zu gewinnen, oder von periodisch wiederkehrenden Gefügen, wie z. B. *ra—ra—ra* oder *esch—esch—esch* und dergleichen. Diese an und für sich hübsch gelungenen Experimente will ich jedoch wegen ihres ausschliesslichen Interesses für den Phonetiker nicht weiter besprechen. Abzüge stehen jederzeit zur Verfügung.

Selbstverständlich versuchte ich auch ganze Worte, einfache und complicirte zu photographiren. Der Anblick selbst ganz kurzer Wortgebilde ist schon überraschend wegen der vielen Nüancen, welche dem Ohr bez. der Auffassung entgehen; aber es liegt hierin auch die Schwierigkeit des kritischen Ueberblickes. So effectvoll vielleicht die Abbildung derartiger Aufnahmen ausfallen möchte, so muss ich doch einstweilen auf deren Wiedergabe verzichten, bis es mir gelungen ist, über-

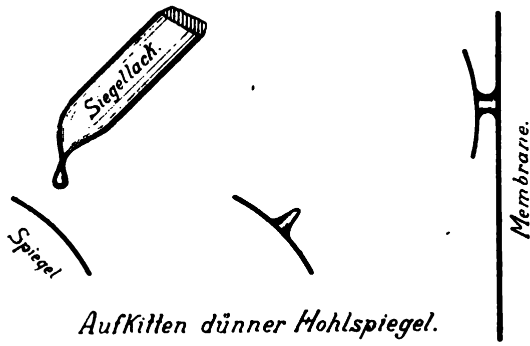
sichtliche Fälle zu vermitteln, deren Analyse auch mit Sicherheit und methodisch durchgeführt werden kann.

Schliesslich will ich noch dankbar der freundlichen Bereitwilligkeit gedenken, mit welcher mich die Firma Hartmann & Braun, sowie Hr. Peter Schüll bei der Herstellung der Hülfsinstrumente unterstützt hat. Ganz besonders aber gilt mein Dank Hrn. Professor W. Wien für die allzeitige liebenswürdige Anteilnahme an meinen Untersuchungen.

Anhang.

Ueber die Befestigung der Präcisionshohlspiegel und über deren Oberflächenversilberung (Fig. 10).

Ueber dies schwierige und allgemein wenig bekannte Verfahren zur Herstellung dünner Plan- und Hohlspiegel soll eine gesonderte Beschreibung in der Physikalischen Zeitschrift erscheinen. Hier will ich nur erwähnen, dass ein einzelnes Spiegelchen nicht etwa aus einem kleinen Stückchen Glas herausgeschliffen werden kann, sondern dass immer eine grössere Fläche, woraus mehrere Spiegelchen herausgebohrt werden, her-



Aufkitten dünner Hohlspiegel.
Fig. 10.

gestellt wird, und zwar aus derartig dicken Glasscheiben (ca. 10 mm), dass ein Verziehen während der Bearbeitung ausgeschlossen ist. Die optische Herstellung fällt meist so genau aus, dass es Schwierigkeiten macht, die Befestigung des Spiegels entsprechend präcis vorzunehmen, d. h. so zwanglos, dass keine messbare Verbiegung eintritt. Bei Galvanometern vermeidet man gewöhnlich eine starre Befestigung und stellt das Spiegelchen frei in einen Halter, der nur das Herausfallen verhindert.

Kann man aber ein starres Aufkitten nicht vermeiden, wie in den vorliegenden Versuchen (oder z. B. bei Stimmgabeln), so sind Hohlspiegel den Planspiegeln vorzuziehen wegen des Vorteils ihrer natürlichen Versteifung, welche dem Verziehen wesentlich entgegenwirkt. Ferner wähle man die grösste zulässige Dicke; man gehe nicht unter 0,3 mm. Die von mir benutzten Spiegel waren andererseits nicht stärker als 0,4 mm. Bei einer Krümmung von 30 cm (also 15 cm Brennweite) ergaben zwar auch dünnere Spiegel (bis zu 0,2 mm) sehr scharfe Linien. Die Durchmesser beliefen sich auf 6—20 mm. Kleinere Spiegel verlieren ihre Schärfe durch das Aufkitten viel eher, als solche von grösserem Durchmesser; denn es kommt auch vor, dass bei letzteren die Gesamtfläche der Verzerrung genügend Widerstand entgegensetzt, und dass nur das kleine Stückchen, woran die Kittmasse sitzt, verzogen ist. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man paralleles Licht auf den zu prüfenden Spiegel fallen lässt, und dessen Bild in der Entfernung von 2—3 Brennweiten auffängt. Ist der Spiegel durchaus verzogen, so fehlt der Fläche die gleichmässige Helligkeit, auch werden die Ränder unscharf; dagegen hebt sich bei alleiniger Verzerrung der Mitte daselbst nur ein dunkler Fleck heraus, ähnlich wie bei den als Spielzeug bekannten chinesischen Zauberspiegeln. Im Brennpunkt selbst verschwindet die Wirkung dieses Fleckens. Die Schärfe des Brennpunktes lässt sich durch directes Beobachten schwer beurteilen, einmal weil es sehr schwierig ist, genau den Brennpunkt einzustellen und weil ferner das concentrirte Lichtbild viel breiter aussieht, als es wirklich ist. Es genügt für die vorliegenden Aufnahmen, wenn das Bild auf doppelte Brennweite, wobei es der natürlichen Spiegelgrösse entspricht, keine wesentliche Entstellung zeigt.

Zum Aufkitten benutzte ich Siegellack von sehr feiner Beschaffenheit. Er hatte den Vorteil, schon bei 60° zu schmelzen, und langsam zu erstarren. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde er ziemlich hart, bei ca. 40° völlig biegsam; bei noch höherer Temperatur konnte er zu Fäden ausgezogen werden. Leider ist das Material im Handel nicht käuflich. Der gewöhnliche Siegellack ist gänzlich unbrauchbar wegen seines schnellen Erstarrens und seines hohen Schmelzpunktes, bei welchem der Silberbelag des Spiegels zerstört wird. Als Ersatz empfehle ich das sogenannte Optikerpech, flüssig bei ca. 40°, oder ein Gemisch von diesem mit gewöhnlichem Siegellack.

Das Aufkitten macht anfänglich Schwierigkeiten; es sei daher auf einzelne Vorteile hingewiesen.

Man fasse den Spiegel am Rande mit drei Fingern der linken Hand, convexe Spiegelrückseite nach aussen, und halte ihn so lange in einem Abstand von ca. 10 cm vor eine schwache Bunsenflamme (russfrei!) als es die Hand bequem verträgt. (Nicht über 40°, sonst wird der Belag gelb!) Mit der rechten Hand erwärme man ein in ein kleines Kügelchen von 2—3 mm Durchmesser auslaufendes Stück Siegellack, bis es zähflüssig wird. Alsdann drücke man es schnell auf die Mitte des Spiegelchens und ziehe das dünne Stück zu einem spitzen Ende aus, das mit der Scheere abgeschnitten wird (vgl. Fig. 10).

Nun ist es gut, den angesetzten Siegellackkegel nochmals der Flamme so nahe zu bringen, bis er beginnt, sich zusammenzuziehen, alsdann sorgt man für langsames Erkalten; dann ist jede Spannung beseitigt.

Spiegel mit Oberbelag gestatten, den Kegel mit den Fingern zu bearbeiten, sodass er völlig symmetrisch ausfällt, bez. den Versuch beliebig oft zu wiederholen. Der Unterbelag würde hierbei beschädigt.

Die gleichen Maassnahmen sind beim Aufsetzen eines entsprechenden Siegellackstumpfes auf den schwingenden Körper (Membran, Stimmgabel etc.), wenn auch weniger ängstlich, vorzunehmen. Darauf werden beide zusammen zu kittende Teile langsam über der Flamme erwärmt und aufeinander gesetzt und nach dem Augenmaass ausgerichtet. Die genauere Stellung lässt sich noch erzielen, wenn der Schwingungskörper schnell in seine dauernde Lage gebracht, und nun der Spiegel so lange gedreht wird, bis der Lichtstrahl den richtigen Weg nimmt. Nötigenfalls hält man die erforderliche Biegsamkeit des Siegellacks durch Annäherung eines heissen Metallklotzes (Lötkolben) aufrecht. Auch ist es ratsam, den Körper ins Schwingen zu versetzen, noch bevor der Siegellack erkaltet ist.

Die Verwendung von Wachs zum Aufkleben des Spiegels ist bei den vorliegenden Versuchen (noch mehr bei Stimmgabelschwingungen) unmöglich.

Spiegel mit Oberbelag[1])

sind fast in allen Fällen den gewöhnlichen Unterbelagspiegeln vorzuziehen. Der einzige Nachteil besteht darin, dass die Silberschicht in Räumen, die merklich mit Säuredämpfen erfüllt sind, zerstört wird. Es kommt aber sehr darauf an, wie dicht der Belag ursprünglich aufgetragen worden ist. Ich habe das Verfahren niemals persönlich versucht, weil es anscheinend, um gute Resultate zu erzielen, viel Erfahrung voraussetzt. Hrn. Peter Schüll in Bockenheim-Frankfurt ist es nach längeren Versuchen gelungen, selbst die dünnen Hohlspiegel, ungeachtet ihrer Zerbrechlichkeit beim Polieren der Silberschicht, mit einem völlig gleichmässigen und erstaunlich hellen Oberbelag zu versehen. Für seine vielen Bemühungen sei ihm an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.

Das Verfahren selbst darf ich hier nicht veröffentlichen; es geschieht auf nassem Wege und ist in hohem Grade abhängig von den Wetterverhältnissen. Es erfordert völlig klare, sonnige Tage; bei wechselnder Beleuchtung entstehen Trübungen im Belag. Dieses Erfordernis darf, wegen des unter Umständen lästigen Aufschubes in der Herstellung, als einziger Nachteil angesehen werden. Die Haltbarkeit wächst mit der Dicke und der Gleichmässigkeit des Belages, von dessen Beschaffenheit man

1) Sämtliche Spiegel bezog ich von Hartmann & Braun, Frankfurt a/M. Dieselben sind in nachfolgenden Brennweiten vorrätig bez. schnell herzustellen:

13,5, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 cm.

Die Oberflächenversilberung wird ebenfalls von Hartmann & Braun übernommen.

sich leicht überzeugen kann, wenn man den Spiegel vor das Auge hält und gegen die Sonne schaut. Alsdann darf die Schicht eben noch violett durchscheinend aussehen. Solche Spiegel habe ich offen ein halbes Jahr aufbewahrt, ohne eine störende Trübung wahrzunehmen; in geschützten Räumen, z. B. in einer Galvanometerglocke, müssen sie mindestens ein Jahr aushalten. Gerade zu Ablesezwecken dürfte der Vorteil, dass die Doppelbilder verschwinden, ferner, dass bei genauen Messungen auf Correctionsglieder wegen Spiegeldicke und dergl. verzichtet werden kann, sehr erwünscht sein.

Die Linien der photographischen Curven fallen bei der Verwendung von Oberbelagspiegeln mit Brennweiten über 30 cm viel schärfer aus. Es rührt dies davon her, dass man beim Schleifen der beiden Flächen von Hohlspiegeln für rückwärtigen Belag den gleichen Radius einhalten muss, und dass es ausserdem nur annähernd gelingt, vollständige Parallelität zwischen vorderer und hinterer Fläche herzustellen. Die störenden Nebenbilder — manchmal 2 bis 3 — verschwinden auf der photographischen Platte bei schneller Spiegelbewegung; trotzdem erfährt die Filmschicht eine gewisse Trübung zu Ungunsten der Contrastwirkung.

Ein Berühren des Oberflächenbelages ist peinlichst zu vermeiden, notwendiges Abstauben mittels feinen Kameelhaarpinsels vorzunehmen. Verderblich ist mit Quecksilber untermischter Staub, in welchen der Spiegel z. B. beim Herunterfallen geraten kann. In solchen Fällen unterlasse man Säuberungsversuche durch Abwischen etc., sondern halte den Spiegel kurze Zeit in den Strahl einer Wasserleitung, worauf das Trocknen durch lebhaftes Herumschwenken des Spiegels in der Luft sogleich vorgenommen werden muss.

Ratsam ist es, bei dringenden Versuchen stets einen Reservespiegel vorrätig zu halten mit Rücksicht darauf, dass die Neuversilberung oft wochenlang nicht vorgenommen werden kann.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 3. März 1902.)

2. *Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt*[1]; *von P. Eversheim.*

Die im Folgenden mitgeteilten Untersuchungen hatten den Zweck, die Aenderung der Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstanten (letztere mit *D C* bezeichnet) von Lösungsmitteln und deren Lösungen bei abnehmenden und steigenden Temperaturen bis über den kritischen Punkt hinaus zu verfolgen. Die Arbeiten schliessen sich zum Teil an an die über Lösungen in schwefliger Säure von A. Hagenbach[2]) angestellten Untersuchungen; sie sollten sowohl eine Controle abgeben für jene Versuche als auch zugleich die Frage beantworten, ob auch andere Stoffe als das von Hagenbach benutzte Lösungsmittel die eigentümlichen Aenderungen zeigten, wie sie dort gefunden wurden.

Das Verhalten der Substanzen um den kritischen Punkt beansprucht ein solches Interesse, dass es sehr erwünscht scheinen musste, weiteres Material zur Klärung der Fragen zu schaffen, die sich an jenen Zustand knüpfen, umsomehr, als diesbezügliche Versuche[3]) den Gegenstand nicht erschöpfend behandelten. Neben der Leitfähigkeit wurde deshalb versucht, gleichzeitig mit derselben auch die Aenderung der *D C* festzustellen, was für das reine Lösungsmittel auch gelang. Daran schloss sich endlich noch eine Prüfung der Mosotti-Clausius'schen Formel:

$$\frac{D-1}{D+2}\,\frac{1}{d} = \text{const.},$$

1) Auszug aus der Dissertation. Bonn 1902.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 276. 1901.

3) Vgl. E. Franklin u. Ch. A. Kraus, Americ. chem. Journ. 24. p. 83. 1900; Verfasser legten Hauptgewicht auf den Verlauf der Leitfähigkeit überhaupt, sie untersuchten den gasförmigen Zustand nicht genauer. Vgl. ferner M. Maltby, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 154. 1895.

wo D die Dielektricitätsconstante, d die Dichte einer Substanz bedeuten.

Die Versuche ergaben, dass Lösungen in SO_2 dieselben Aenderungen zeigten, wie sie in der Hagenbach'schen Arbeit angegeben sind; dort wurden die Werte vermittelst einer von der meinigen ganz unabhängigen Methode gefunden. Es ergab sich ferner, dass auch Lösungen in Aether und Monochloräthan ein gleiches Verhalten zeigten: allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit bis dicht vor den kritischen Punkt, dann sehr starke Abnahme innerhalb weniger Grade und im gasförmigen Zustand wieder leichte Steigerung des Widerstandes. Ganz analog verliefen die Werte für die DC; diese nimmt mit der Temperatur ab, sinkt um den kritischen Punkt sehr stark und verläuft dann constant. Die Mosotti-Clausius'sche Formel erwies sich, wie dies frühere Versuche[1]) bereits feststellten, als eine von der Temperatur abhängige Grösse.

Allen Messungen zu Grunde lag die Wheatstone'sche Brückencombination und zwar in der von Nernst[2]) angewandten Form. Die notwendigen Aenderungen, sowie die Einrichtung der einzelnen in Betracht kommenden Apparate sollen hier nur kurz besprochen werden; eine genauere Beschreibung aller Einzelheiten findet sich in der von mir an der hiesigen Universität veröffentlichten Arbeit.

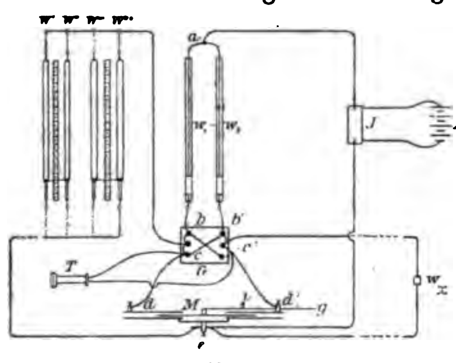


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Messvorrichtung. Analog der Nernst'schen Anordnung bilden die beiden Widerstände W_1 und W_2 die oberen, W_x sowie $W' W'' W''' W''''$ die unteren Zweige der Wheatstone'schen Brücke; letzteren parallel liegen bez. die Capacität von W_x,

1) Vgl. F. Heerwagen, Wied. Ann. **48.** p. 35. 1893; **49.** p. 272. 1893; ferner F. Linde, Wied. Ann. **56.** p. 546. 1895 u. F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. **19.** p. 94. 1896.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 622. 1894.

und die des Messcondensators *M*, der aus zwei symmetrischen Hälften besteht und so angeordnet ist, dass diese sich in *e* dem rechten bez. dem linken Zweige der Brücke zuteilen. Mit den Punkten *b b'* sind in der üblichen Weise die Telephondrähte verbunden. Zur Vereinfachung der Rechnung sind W_1 und W_2 von vornherein einander gleich gemacht; um sie auf ihre Gleichheit jederzeit prüfen zu können, ist der Commutator *C* so zwischengeschaltet, dass beim Wenden *b'* mit *c* bez. *c'* mit *b* in Contact kommt, sodass also W_1 und W_2 ihre Plätze miteinander vertauschen und dabei eine Ungleichheit sofort durch Aenderung des Tonminimums zu erkennen geben. Zu den Widerständen W' W'' W''' W'''' ist noch zu bemerken, dass dieselben an Grösse stufenförmig aufeinander folgen, damit man bei den sehr wechselnden Widerständen der Versuchsobjecte in der Lage ist, einen Ausgleich vornehmen zu können. Endlich sind noch in den Punkten *a* und *e* die Zuleitungen des Inductoriums *I* angebracht.

Die Prüfgefässe wurden aus Glas gefertigt. Da dieselben sehr hohe Drucke, bis etwa 90 Atmosphären, auszuhalten hatten, so durften sie keine zu grossen Dimensionen erhalten. Andererseits musste der Condensator eine genügend grosse Oberfläche haben, um Messungen überhaupt noch vornehmen zu können, und so führten die Versuche zu der in Fig. 2 abgebildeten Anordnung.

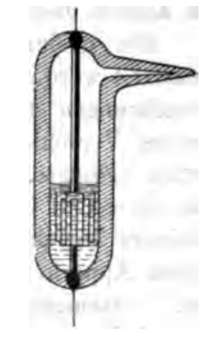




Fig. 2.

Kleine Platincylinder sind so bemessen, dass sie sich ineinander schieben lassen. Auf diese Weise entstehen mehrere Condensatoren, die das dielektrische Medium aufnehmen und eine verhältnismässig grosse Capacität besitzen. Der grösste Cylinder hatte einen Durchmesser von etwa 6, der kleinste einen solchen von 1 mm, die dazwischen liegenden 4 bez. 2. In einigen Fällen, wenn der Widerstand zu gering war, wurde der innerste Cylinder weggelassen. Die nutzbare Länge der Elektroden betrug etwa 8 mm. Es war darauf zu achten, dass diese eine möglichst gleiche Entfernung voneinander hatten und sich natürlich nicht berührten. Um sie in unveränderlichem Abstand zu halten, wurden die Zu-

leitungsdrähte auf ihre ganze Länge im Innern des Gefässes mit Schmelzglas umgeben. Das Gefäss selbst wurde aus einem Glasrohr von etwa 7—8 mm innerem Durchmesser und einer Wandstärke von rund 3 mm angefertigt und hatte eine Länge von 4—5 cm. War gleichzeitig Widerstand und Dielektricitätsconstante zu bestimmen, so wurde natürlich das in Fig. 2 dargestellte Gefäss benutzt. Bei den Substanzen aber, deren Leitfähigkeit zu gross war, um ein Messen der *D C* zuzulassen, musste der Widerstand im Gefäss durch grösseren Abstand der Elektroden vermehrt werden. Es kamen dann nur zwei Cylinder in Betracht, die bei einer Länge von etwa 5 mm einen Durchmesser von bez. 6 und 1 oder aber von 4 und 0,5 mm besassen.

Der Messcondensator (*M*, Fig. 1) bestand aus einem Plattenpaar aus Messingblech, das eine Stärke von etwa 2 mm besass. Die Platten waren 14 cm lang, 2 cm breit und wurden durch starke Ebonitstäbe in unveränderlichem Abstand gehalten. Ihr Zwischenraum war durch eine Hartgummiplatte von 1 mm Dicke ausgefüllt, doch so, dass dieselbe sich verschieben liess und dadurch die Capacität des Condensators zu ändern gestattete.

Die geeigneten Dimensionen waren durch den Versuch ermittelt worden. Sie mussten so gewählt werden, dass geringe Aenderungen des Dielektricums im Prüfgefäss eine möglichst grosse Verschiebung der auf dem Condensator angebrachten Scala bedingte. Aus diesem Grunde wurde als Dielektricum zwischen den Condensatorplatten Ebonit genommen, das eine kleinere Dielektricitätsconstante besitzt als das beim Nernst'schen Apparat zur Verwendung kommende Glas. Die Grösse der Verschiebung ist aber begrenzt durch die Schärfe des Tonminimums; wird jene zu gross, so wird dieses verwaschen, was ein unsicheres Einstellen zur Folge haben würde.

Wie bereits erwähnt, wurde die Messbrücke mit zwei der soeben beschriebenen Condensatoren ausgerüstet. Ihre Grundplatten wurden durch einen Draht verbunden, der seinerseits zu den Klemmen des Inductoriums führte, während sich die oberen Platten bez. dem rechten und linken Brückenzweige zuteilten. Dieselbe Ebonitplatte verschob sich gleichzeitig in beiden Condensatoren, sodass einer Verringerung der Capacität

des einen eine Vergrösserung derjenigen des anderen entsprach, die Verschiebung selbst wurde mit der Stange *g* vorgenommen, die gleichzeitig eine Scala trug, die sich unter dem Index *i* bewegte (Fig. 1). Sollte aber für denselben Scalenteil ein und dieselbe Capacität herrschen, so durften der Ebonitplatte keine seitlichen Verschiebungen gestattet sein, da dann die Verhältnisse nicht dieselben blieben. Deshalb wurden seitlich von derselben zwei Führungsrollen angebracht gegen die sie vermittelst einer dritten Rolle angedrückt wurde und somit eine sichere Führung erhielt.

Die zu messenden bez. zu compensirenden Widerstände bewegten sich in gewaltigen Grenzen, woraus sich die Notwendigkeit ergab, wie oben bereits mitgeteilt, mehrere solcher Widerstandssäulen anzuordnen (Fig. 1). Dieselben wurden in senkrechter Stellung angebracht und besassen eine Verschiebung von etwa 50 cm. Die Flüssigkeit bestand aus einer Borsäure-Mannitlösung, die auf 1 l 121 g Mannit ($C_6H_{14}O_6$) und 41,2 g Borsäure ($B(OH)_3$) enthielt. Diese Lösung hat sich des sehr kleinen Temperaturcoefficienten halber für solche Zwecke als sehr brauchbar erwiesen.

Als Telephon wurde ein eigens zu solchen Versuchen gebautes Instrument benutzt, für das Inductorium bewährte sich vortrefflich der Saitenunterbrecher, wie er sich beim Nernst'schen Apparat vorfindet.

Bei Ausführung der Versuche zeigte es sich notwendig, das Prüfgefäss während der Messung umschütteln zu können. Um die Capacitätsmessung aber nicht durch complicirte Mechanismen zu stören, musste eine möglichst einfache Einrichtung getroffen werden, wie sie in Fig. 3 veranschaulicht ist. Zwei Glasstäbe *a a* wurden in einem bestimmten Abstande eingeklemmt. An ihrem unteren Ende waren die Zuleitungsdrähte *z z* eingeschmolzen, die zu kleinen Haken umgebogen waren. In diese kam die Schlinge *s*, ein Seidenfaden, zu

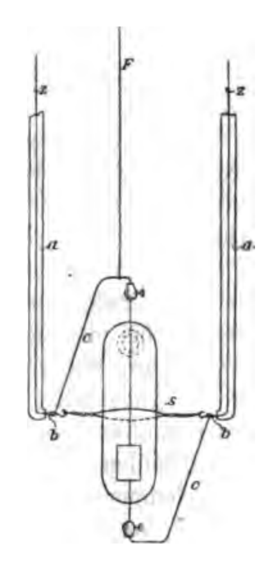


Fig. 3.

liegen, in die das Prüfgefäss eingeschoben und dann mit den dünnen Drähten *c c*, um *b b* drehbar, verbunden wurde. Spannte man durch Drehen des Gefässes den Faden an, so erhielt dieses eine feste Axe und zeigte zugleich das Bestreben, sich darum zu drehen. Durch Nachlassen des Fadens *F*, sowie durch Anziehen konnte man dann die Flüssigkeit beliebig schütteln, die Elektroden einmal mit Dampf, das andere Mal mit Flüssigkeit in Berührung bringen.

Bei den endgültigen Versuchen wurde diese Anordnung in ein Becherglas eingesenkt, das mit Olivenöl gefüllt war und langsam erwärmt wurde. Um hierbei das Oel möglichst isotherm zu halten, wurde es fortwährend durch einen Witt'schen Rührer kräftig umgerührt, ausserdem vor jedem Versuch das Gefäss geschüttelt. Ein grosser Uebelstand war nicht zu umgehen: die Zerbrechlichkeit der Gefässe bei den hohen Drucken. Obwohl sie sämtlich vorher im Luftbade auf ihre Widerstandsfähigkeit geprüft wurden, wobei etwa 60 Proc. verloren gingen, konnte doch nicht verhindert werden, dass einzelne im Oelbade zersprangen. Das Oel, in einigen Fällen bis nahezu 200° erhitzt, fing dann sofort Feuer, das bald den ganzen Apparat in Flammen setzte und ihn völlig zerstörte.

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen — bis —70° — wurde das Prüfgefäss in einen etwa 3 cm weiten Glasmantel gebracht, der ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether enthielt. Eine Einrichtung gestattete den Glasmantel, und somit auch hier während des Versuches das Gefäss zu schütteln. Wie beim Erwärmen der kritische Punkt, so konnte durch dieses Schütteln bei niedrigen Temperaturen der Moment des Erstarrens der Substanz ebenso einfach als zuverlässig bestimmt werden: war der Augenblick erreicht, so hatte ein Umlegen des Gefässes keinen Einfluss mehr auf eine Aenderung des Tonminimums.

In beiden Fällen, bei den hohen sowohl, als bei den niedrigen Temperaturen wurden die Beobachtungen beim Erwärmen gemacht; im ersten Falle dauerte ein Versuch etwa vier, im letzten etwa eine Stunde.

Fehlerquellen.

Wie schon hervorgehoben, waren zeitweilige Explosionen beim Versuche nicht zu vermeiden, und so folgte die Not-

wendigkeit, das Prüfgefäss (von einem Eisenmantel mit Oeffnungen zum Beobachten umgeben) in etwa 4—5 m Entfernung vom Beobachter aufzustellen. Die lange Leitung indes vom Messtisch bis zum Prüfgefäss lieferte einen erheblichen Beitrag zur zu bestimmenden Capacität; dazu kam noch die sehr unangenehme Thatsache, dass diese Leitung naturgemäss eine ziemliche Selbstinduction besass, die, was das Schlimmste war, mit einer Aenderung des Widerstandes ebenfalls eine Aenderung erfuhr.

In der Einleitung wurde bereits hervorgehoben, dass zur Erzielung eines guten Tonminimums in der Messbrücke diesem Umstande Rechnung getragen werden müsse, doch ist ohne weiteres ersichtlich, dass dies nicht auf Kosten der Grösse, die ermittelt werden soll, also der jeweiligen Capacität des Prüfgefässes, geschehen darf. Das wäre aber der Fall, wenn die durch Selbstinduction der Leitungen verursachte Störung jedesmal durch eine entsprechende Verschiebung der Ebonitplatte des Messcondensators zum Verschwinden gebracht, oder doch vermindert würde: die Resultate wären verdeckt durch eine für jeden Widerstand und damit auch für jede Temperatur verschiedene Grösse, die man nicht kennt und deren correcte Ermittelung weder durch Rechnung, noch durch den Versuch möglich ist. Eine einfache Maassregel aber beseitigte für immer diese bedenkliche Störung: In den entgegengesetzten Brückenzweig wurde, was Länge, Stärke und Material anbelangt, dieselbe Leitung angebracht, die dann den entsprechenden Compensationswiderstand enthielt (vgl. Fig. 1). Jetzt war auf beiden Seiten, also für jede Hälfte des Condensators, dieselbe Belastung vorhanden, der Nullpunkt hatte eine bestimmte Lage, wie auch immer der Widerstand im Prüfgefässe sich ändern mochte.

Ein Condensator wie der hier benutzte war ferner nicht frei von Beeinflussungen, die von Temperaturschwankungen oder anderen äusseren Einwirkungen herrührten. Vor allem war es notwendig, vor jedem Versuch eine Reinigung vorzunehmen; ferner zeigte es sich vorteilhaft, vor, sowie nach der Messung den Condensator zu calibriren. Dies geschah in folgender Weise: Eine constante Capacität wurde parallel zu einem der beiden Condensatoren geschaltet. Dies bedingte

eine bestimmte Verschiebung der Condensatorplatte, um Tonminimum zu erhalten. Nun wurde die erwähnte Capacität entfernt und eine Ebonitplatte so weit in den Condensator eingeschoben, dass die Einstellung wieder genau auf denselben Teilstrich erfolgte. Jetzt wurde wieder dieselbe Capacität beigeschaltet, was wiederum eine bestimmte Verschiebung verlangte, worauf die vorhin besprochene Manipulation wiederholt wurde. So konnte man fortfahren, einmal auf der rechten Brückenseite, das andere Mal auf der linken und so die ganze Scala in Strecken einteilen, von denen jede ein und derselben Capacitätsgrösse entsprach. Welche Ungleichheit ein noch so sorgfältig gearbeiteter Condensator aufweisen kann, zeigt folgendes Beispiel, wobei die Zahlen der Columne II die Ablesungen in Millimetern auf den Condensatorscala sind, die der gleichen Capacität entsprechen; unter III sind die entsprechenden Differenzen gegeben. Teilt man jede derselben in 10 Teile, so erhält man eine Zahlenreihe, wie sie unter I gegeben ist und sich zur Berechnung sehr gut eignet; die Zwischenwerte ergeben sich durch graphische Interpolation.

Vor der Messung			Nach der Messung		
I.	II.	III.	I.	II.	III.
0	31,5	—	0	31,5	—
10	38,5	7,0	10	38,5	7,0
20	45,5	7,0	20	45,0	6,5
30	52,0	6,5	30	52,0	7,0
40	59,0	7,0	40	58,5	6,5
50	66,5	7,5	50	66,0	7,5
60	73,5	7,0	60	73,0	7,0
70	82,0	8,5	70	82,0	9,0
80	91,5	9,5	80	92,0	10,0
90	101,5	10,0	90	102,0	10,0
100	110,0	8,5	100	110,0	8,0
110	118,0	8,0	110	118,0	8,0
120	127,0	9,0	120	127,0	9,5
130	136,0	9,0	130	136,0	8,5

Handelt es sich um die Untersuchung nichtleitender Substanzen, wie z. B. des Aethers, so war das Tonminimum ohne Zuhülfenahme eines Compensationswiderstandes durch blosse Verschiebung der Hartgummiplatte im Messcondensator zu er-

reichen. Besass dagegen die Substanz Leitfähigkeit, so musste im entgegengesetzten Brückenzweige noch ein solcher Widerstand hinzugeschaltet werden, um das Telephon zum Schweigen zu bringen. Dadurch lag aber die Gefahr nahe, den empfindlichen Mechanismus der Capacitätsmessvorrichtung aus dem Gleichgewichte zu bringen. Nun hat zwar Nernst[1]) nachgewiesen, dass bei seiner Anordnung der Einfluss der Messwiderstände auf die Capacitätsbestimmungen unmerkbar war. So wünschenswert ein gleiches Verhalten im vorliegenden Falle gewesen wäre, so zeigte sich doch, dass die Eigencapacität der Compensationswiderstände einen immerhin nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Resultate ausübte. Zunächst fragte es sich, ob bei einer Aenderung dieser Widerstände deren Capacität in gleicher Weise geändert würde, oder aber ob dieselbe bei verschiedenem Elektrodenabstande constant blieb. Glücklicherweise zeigten die folgenden Versuche, dass bei jeder Stellung der Elektroden das letztere der Fall war. Es wurden nämlich Widerstandsröhren gleicher geometrischer Beschaffenheit mit verschieden leitenden Flüssigkeiten gefüllt, sodass also bei einer Compensation für einen bestimmten Widerstand, je nachdem eine der erwähnten Röhren genommen wurde, der Elektrodenabstand variirte: das Tonminimum fiel in allen Fällen auf denselben Scalenteil des Condensators. Es blieb also nur noch die Grösse der Verschiebung zu bestimmen, die von den Compensationswiderständen herrührte. Zur Ermittelung dieser Grösse diente folgende Ueberlegung. Da sich gezeigt hatte, dass für jeden der Widerstände dieselbe Correctur anzubringen sei, einerlei, wo die Elektroden sich befanden (ausgenommen, wenn sie näher als 5 cm aneinanderrückten), so konnte man eine nichtleitende Flüssigkeit einmal ohne Compensation auf ihre Capacität hin prüfen, ein anderes Mal mit einem entgegengesetzt geschalteten Widerstande von etwa $6 . 10^6$ Ohm. Die Differenz in der Einstellung der Condensatorplatte gab dann die Grösse des constanten Fehlers an. Freilich war das Tonminimum im letzteren Falle nicht so scharf, immerhin aber bestimmt genug, um ohne merklichen Fehler einstellen zu können. Es ergab sich als Mittelwert aus

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. p. 646. 1894.

einer Versuchsreihe die Verschiebung von 2 mm; um diesen Betrag wurde also die Capacität des Prüfgefässes jedesmal gegekürzt und musste somit der ganzen Verschiebung zugefügt werden.

Man könnte schliesslich noch den Einwand machen, dass durch galvanische Polarisation die Resultate mehr oder minder stark beinflusst würden. Bedenkt man allerdings, dass die Natur der ganzen Messvorrichtung einen verhältnismässig geringen Elektrodenabstand bedingte, so war es notwendig, zu untersuchen, ob nennenswerte Fehler in den Gang der Untersuchung durch jenen Umstand einträten. Um von vornherein den Fehler möglichst gering zu machen, war die Unterbrechungszahl des Inductoriums möglichst gross gewählt, was sich mit Hülfe der Saite gut bewerkstelligen liess. Da die Schwingungen ferner sehr unregelmässig waren, mussten sich Fehler während der Messung durch unbestimmte Tonminima kundgeben; zur Verwertung kamen nur solche Zahlen, die durch ein scharfes Minimum gewonnen wurden. Es zeigte sich auf Grund von Versuchen, dass die *DC* für eine bestimmte Flüssigkeit, berechnet aus Messungen mit verschiedenem Elektrodenabstand im Prüfgefäss, dieselbe Grösse behielt, dass also ein Einfluss der Polarisation innerhalb der Fehlergrenzen liegen müsse.

Was die Genauigkeit der Einstellung der Ebonitplatte im Messcondensator anbetrifft, so sei folgendes mitgeteilt. In der oben gegebenen Tabelle sind kleinere Bruchteile vom Millimeter als 0,5 nicht angegeben. In der That war dies die Grenze, bis zu der ein Einstellen der Platte noch mit voller Sicherheit erfolgen konnte. Da zu jeder Messung ein zweimaliges Einstellen erforderlich war — für den rechten und linken Condensator — so betrug der mögliche Fehler bei einer Verschiebung von 100 mm 1 Proc., und bei einer Verschiebung von 25 mm im ungünstigsten Falle 4 Proc. Demnach sind die Messungen bei hohen Temperaturen (da hier für alle Substanzen die Capacität abnahm) weniger genau als bei den tiefen. Es ist aber zu bedenken, dass ein Einstellungsfehler bald in diesem, bald in jenem Sinne wirken wird; verfügt man daher über eine genügende Anzahl von Messungen und zeichnet die erhaltenen Werte graphisch auf, so wird sich daraus in jedem Falle eine mittlere Curve auftragen

lassen, die den wirklichen Werten nahezu entspricht, immer aber ein sicheres Bild von der Aenderung der betrachteten Grösse giebt. Auf diese Weise sind sämtliche Curven aufgetragen, die sich den entsprechenden Werten der Tabellen möglichst genau anschmiegen.

Bezüglich der Widerstandsmessungen sei folgendes bemerkt. Die Widerstandssäulen wurden vermittelst eines Rheostatenkastens calibrirt, der an Stelle des sonst zu messenden unbekannten Widerstandes geschaltet wurde. Reichte jener nicht mehr aus, so wurden die höheren Widerstände vermittelst der vorher geaichten festgestellt; die erreichte Genauigkeit genügte dem verfolgten Zweck vollkommen. Bei der Messung selbst konnte für die kleineren Widerstände eine Einstellung bis auf $^1/_4$ mm mit Sicherheit erfolgen. Je höher der Widerstand im Prüfgefäss stieg, um so weniger machte natürlich für dieselbe Scala eine geringe Verschiebung aus, sodass hier der Fehler in der Einstellung bis zu 1 mm betragen konnte, ein Fehler, der für unseren Zweck nicht ins Gewicht fiel.

Die Natur der ganzen Anlage, das Arbeiten mit hochgespannten Wechselströmen bedingte natürlich sorgsame Isolation; dann musste untersucht werden, ob sich die Glaswandungen des Prüfgefässes an der Leitung beteiligten. Für vorliegende Messungen zeigte sich aber selbst bei Temperaturen bis zu 200° kein bestimmter Einfluss; ebensowenig war bis zu diesen Temperaturen eine Löslichkeit des Glases zu bemerken. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass alle Messungen eine Correction wegen des herausragenden Thermometerfadens verlangten.

Berechnung der Versuchsresultate.

Der unbekannte Widerstand W_x ergiebt sich nach Fig. 1, wenn

$$W_1 = W_2$$

gesetzt wird

$$W_x = W'$$

(bez. W'', W''', W'''').

Ist es wünschenswert, etwa zur Ausführung einer Controle, dieselbe Messung mit anderen Widerständen zu machen, so

kann man dem Prüfgefäss einen Widerstand W_4 parallel hinzu schalten, ihm also eine gewisse Leitfähigkeit beifügen. Dann ist, wenn wir diese mit $\mathfrak{l}_4$, die der Widerstände W_x und W_3 bez. mit $\mathfrak{l}_x$ und $\mathfrak{l}_3$ bezeichnen

$$\mathfrak{l}_3 = \mathfrak{l}_x + \mathfrak{l}_4$$

oder

$$\frac{1}{W_3} = \frac{1}{W_x} + \frac{1}{W_4}.$$

Daraus ergiebt sich der gesuchte Widerstand

$$W_x = \frac{W_3 \cdot W_4}{W_4 - W_3}.$$

Bestimmt man die Widerstandscapacität C des Prüfgefässes, so berechnet sich daraus ohne weiteres das Leitvermögen K der Substanz aus der Gleichung

$$K = \frac{C}{W_x}.$$

Die Grösse C ergab sich aus derselben Gleichung

$$C = W K,$$

wobei $K = 0{,}001990$ bei 20^0 für eine gesättigte Gypslösung als Aichflüssigkeit gesetzt wurde, und W, der Widerstand der Gypslösung im betreffenden Gefäss, aus directer Beobachtung bekannt war.

Zur Feststellung der Dielektricitätsconstanten eines Stoffes wurde der betreffende Condensator nach dem Versuch ebenfalls mit einer Aichflüssigkeit beschickt, in den Messapparat eingeschaltet, und die Capacität unter Berücksichtigung der herrschenden Temperatur mit dem Messcondensator ermittelt bez. die Grösse der Verschiebung gemessen. Dann wurde der Condensator leer, d. h. mit Luft in gleicher Weise untersucht und auch hier die Verschiebung festgestellt. (Es zeigte sich, dass diese für alle Temperaturen constant blieb, jedenfalls waren Aenderungen nicht merkbar.) Bezeichnet nun D die Dielektricitätsconstante der Substanz, D_0 diejenige der Aichflüssigkeit, und seien V und v_0 bez. ihre Verschiebungen auf

dem Messcondensator, und endlich v die Verschiebung für Luft, so verhält sich, die DC für letztere $= 1$ gesetzt

$$\frac{D - 1}{D_0 - 1} = \frac{V - v}{v_0 - v},$$

woraus folgt

$$D = (D_0 - 1)\frac{V - v}{v_0 - v} + 1.$$

Für dieselbe Versuchsreihe ist nur V eine variable Grösse, der Factor $D_0 - 1 / v_0 - v$ also constant; daher ist für diesen Fall

$$D = C(V - v) + 1.$$

Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf die Feststellung der Grössen V, v etc. mit ein paar Worten näher einzugehen. Bei ausgeschaltetem Gefäss wird sich die Platte des Messcondensators für das Tonminimum in einer bestimmten Nulllage befinden. Schaltet man dasselbe ein, etwa zum rechten Condensator, so muss dessen Capacität durch Herausziehen der Ebonitplatte entsprechend verkleinert werden. In demselben Maasse aber wird dadurch der linke Condensator vergrössert, infolge dessen wird nur die halbe Capacität des Prüfgefässes gemessen. Schaltet man nun das Gefäss durch Umlegen der Drähte zum linken Condensator, so muss hier die Ebonitplatte um einen entsprechenden Betrag wie vorher rechts, herausgezogen werden, wodurch ebenso wie dort die Capacität des rechten Condensators vergrössert, also wiederum die halbe Capacität des Prüfgefässes gemessen wird. Die ganze zu bestimmende Capacität wird also durch die beiden Endlagen der Condensatorplatte gegeben, vorausgesetzt, dass der Nullpunkt stets die Mitte der beiden Endlagen einnimmt. Dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall, vielmehr bewegt sich derselbe innerhalb einiger Millimeter, deren Betrag vor und nach der Messung festzustellen ist, um später die nötige Correction anbringen zu können.

Im nächsten Abschnitt sind die Zahlen in Tabellen zusammengestellt, so wie sie aus einer Anzahl Messungen gewonnen wurden.

I. Versuche mit schwefliger Säure (SO_2).

Zur Darstellung von SO_2 wurde sorgfältig gereinigtes Quecksilber mit chemisch reiner Schwefelsäure übergossen und

gelinde erwärmt. Das gebildete Gas wurde in destillirtem Wasser gewaschen, in Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid vollständig getrocknet und dann möglichst luftfrei eingefüllt. In den folgenden Tabellen bezeichnet M die Aenderung der Messwiderstände, gemessen in Millimetern Verschiebung, W die Widerstände in Ohm, V die Verschiebung der Ebonitplatte im Messcondensator, DC die Dielektricitätsconstante, und T die Temperatur.

Es ist ferner unter den Tabellen die mittlere Grösse der betreffenden Compensationswiderstände in Ohm pro 10 mm Verschiebung, sowie die Werte von D_0, v_0 und von v zur Berechnung der DC angegeben.

Tabelle I.

SO_2.

M	W	V	DC[1]	T
W_1 48	100 000	111,5	14,3	14,5
67	127 000	104,0	13,3	32,0
97	170 000	91,5	11,6	51,0
145	239 000	77,5	9,7	72,5
225	354 000	69,0	8,53	90,5
460	690 000	58,0	7,02	118,0
W_2 36	1. 415 000	47,5	5,6	129,0
70	2. 230 000	41,5	4,76	139,5
108	3. 143 000	40,0	4,56	145,5
150	4. 151 000	37,5	4,22	149,0
225	5. 950 000	33,5	3,67	150,5
350	8. 950 000	32,5	3,53	152,5
	|	30,0	3,19	153,5
	|	22,0	2,10	154,2 K.T.
	|	22,0	2,10	155,0
	↓	22,0	2,10	156,5
	unmessbar gross	22,0	2,10	157,5

W_1 = 14 300 Ohm pro 10 mm, W_2 = 240 000 Ohm pro 10 mm, D_0 = 4,22 f. Aether bei 20°, v_0 = 37,5, v = 14,0.

1) Es fanden die DC für SO_2: F. Linde, Wied. Ann. 56. p. 95. 1895, DC = 14,8 bei 23°; H. Schlund, The Journ. of Ph. Chemistry 5. p. 515. 1901, DC = 12,35 bei 22°.

Die Thermometerwerte bedürfen einer Correction wegen des herausragenden Fadens. Dieselbe berechnet sich (nach Kohlrausch) aus der Formel

$$\text{Corr.} = 0{,}000\,156 \, . \, a\,(t - t_0),$$

worin 0,000 156 den Unterschied des Volumenausdehnungscoefficienten von Quecksilber und Glas, a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens, t_0 die mittlere Temperatur desselben und t die abgelesese Temperatur bedeuten. Die Correctionswerte werden der letzteren zugezählt. So ergab sich z. B., wenn t_0 im Mittel zu 30° beobachtet wurde, die kritische Temperatur der reinen schwefligen Säure:

$$\text{K.T.} = 154{,}2 + 0{,}000156 \, . \, 138{,}2 \, . \, 124{,}2$$
$$= 156{,}8.$$ [1])

Die Tab. I giebt die Aenderung der *DC* innerhalb eines verhältnismässig grossen Temperaturintervalles, und es drängt sich die Frage auf, wie denn diese Aenderungen mit der Mosotti-Clausius'schen Formel übereinstimmen. Wie eingangs erwähnt, ist durch frühere Versuche deren Unzulänglichkeit bereits nachgewiesen. Immerhin aber hielt ich es für eine interessante Aufgabe, für den vorliegenden Fall die Untersuchung anzustellen, zumal da über die Dichteänderung für SO_2 genaue Daten vorliegen.[2])

Nachfolgende Tabelle zeigt die Abweichungen von der Mosotti-Clausius'schen Constanten (vgl. auch Fig. 7) für die verschiedenen Temperaturen; sie enthält ferner die *DC* nach obiger Formel berechnet und endlich den Factor, mit dem die berechnete *DC* jedesmal multiplicirt werden müsste, um für die gegebene Temperatur den durch den Versuch ermittelten Wert zu erhalten. Die angegebenen Werte sind, den runden Temperaturen entsprechend, durch graphische Interpolation erhalten worden.

1) Nach den Tabellen von Landolt u. Börnstein im Mittel = 156,6.

2) L. Cailletet u. E. Mathias, Compt. rend. **104.** p. 1563. 1887.

Tabelle II.

SO_2.

$\frac{(D-1)1}{(D+2)d}$	$\frac{2cd+1}{1-cd}$	$\frac{DC \text{ beob.}}{DC \text{ ber.}}$	T
0,592	13,1	1,0	30
0,598	11,87	1,04	40
0,603	10,87	1,08	50
0,609	9,81	1,11	60
0,615	8,94	1,14	70
0,619	8,18	1,15	80
0,623	7,44	1,16	90
0,629	6,77	1,18	100
0,632	6,04	1,19	110
0,634	5,57	1,16	120
0,637	4,91	1,16	130
0,653	4,22	1,18	140
0,677	3,42	1,24	150

Tab. I zeigt, dass für SO_2 bei steigender Temperatur die Leitfähigkeit abnimmt, das gleiche gilt dort für die Aenderung der *D C*. In beiden Fällen zeigt sich dicht vor der kritischen Temperatur eine charakteristische Wendung, wie dies für die *D C* auch aus Fig. 5 zu ersehen ist. Man ersieht für den Widerstand zunächst eine schwach beschleunigte, dann in der Nähe des kritischen Punktes eine starke Zunahme desselben, der für den gasförmigen Zustand unmessbar gross wird. Aehnlich liegt die Sache für die *D C*, deren Aenderung sich zunächst als lineare Function zu erkennen giebt, dann aber auch bei Annäherung an die absolute Siedetemperatur erheblich abfällt und danach constant verläuft.

Eine nähere Besprechung des bisher Angegebenen wird zweckmässig erst dann erfolgen, wenn sämtliche Versuchsresultate — auch mit anderen Stoffen — gegeben sind.

Zunächst wurde versucht, entsprechend den Hagenbach'schen Untersuchungen, Lösungen in SO_2 nun auch auf ihre *D C* hin zu prüfen. Allein die erhaltenen Lösungen besassen gegenüber dem reinen Lösungsmittel eine so erhebliche Leit-

fähigkeit, dass eine Messung der *D C* in dem üblichen Condensator nicht correct erfolgen konnte. Immerhin blieb es

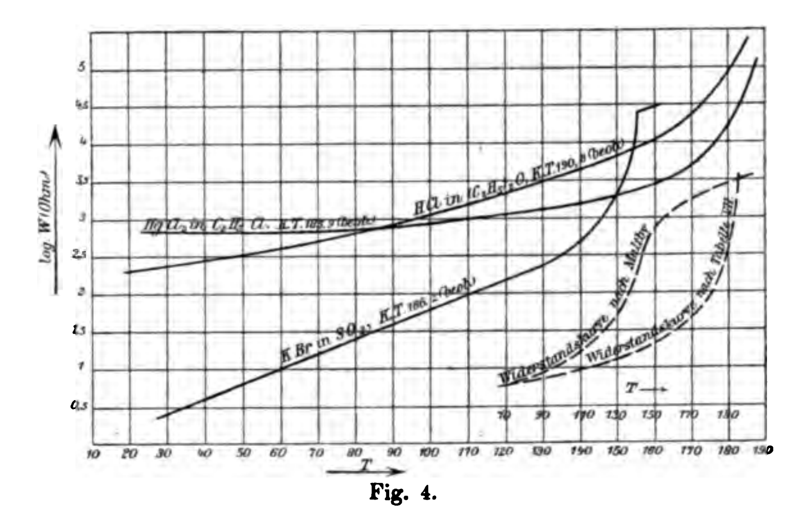


Fig. 4.

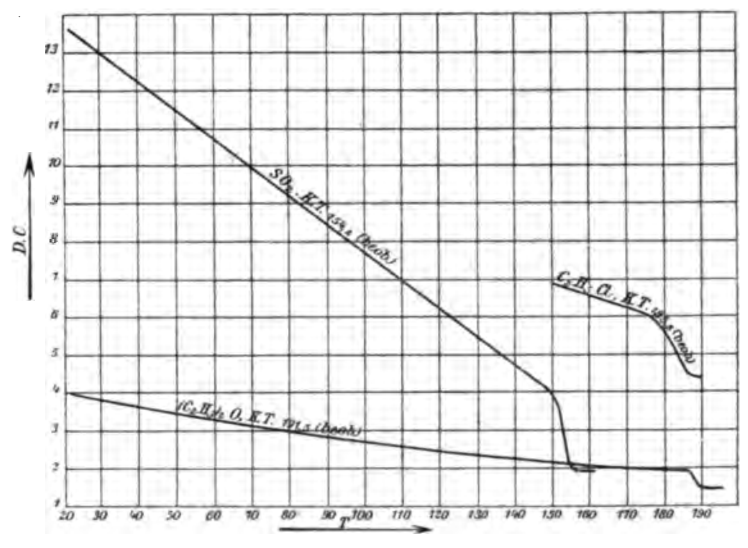


Fig. 5.

interessant zu untersuchen, wie die Widerstandsänderungen für Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes sich ge-

stalten würden, um die auf diesem Wege erhaltenen **Resultate** mit denen der Hagenbach'schen Arbeit — vermittelst des Galvanometers gewonnen — zu vergleichen. So wurden Chlor-

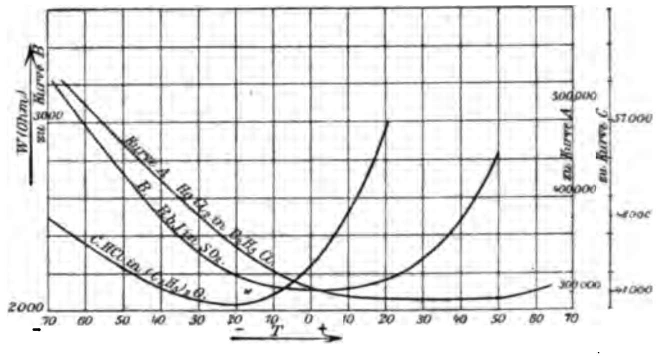


Fig. 6.

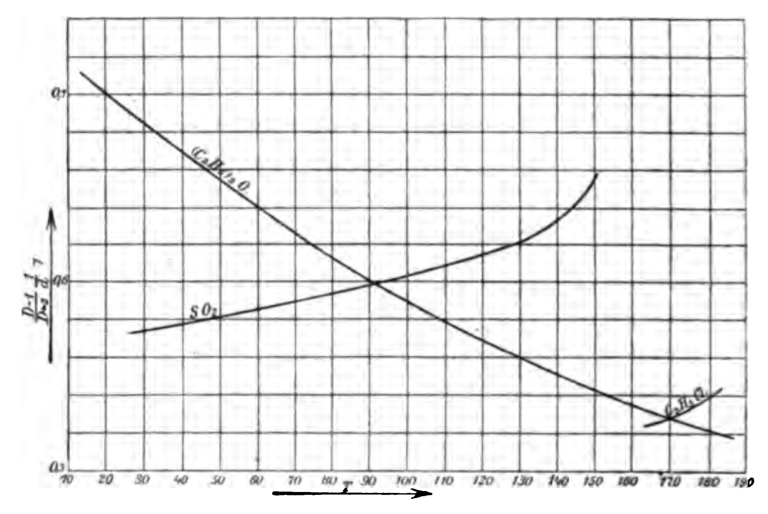


Fig. 7.

und Bromkalium untersucht, und wie aus Tab. III und IV zu ersehen ist, zeigen die Resultate völlige Uebereinstimmung mit denen der Hagenbach'schen Messungen.

Tabelle III.

KCl in SO_2, 0,21 Proc. nach Gewicht.

M	*W*	*T*
6	35 000	134,8
39	82 200	141,7
61	113 600	144,0
84	149 400	146,5
128	205 200	148,0
199	316 000	149,0
W_2 20	940 000	150,0
230	4 800 000	151,5
400	8 800 000	153,0
	unmessbar	155,2 K. T.
	gross	160,0

W_1 = 14 300 Ohm pro 10 mm.
W_2 = 240 000 „ „ 10 „

Tabelle IV.

KBr in SO_2, 0,48 Proc. nach Gewicht.

M	*W*	*T*	*M*	*W*	*T*
Durch Ver-	260	14,0	W_1 73	120 000	150,0
gleich mit	330	32,0	107	173 000	152,0
Widerstand.	919	51,6	188	298 000	154,0
Kasten direct	2 300	70,0	336	528 000	155,8
bestimmt.	5 100	89,5	W_2 82	1 117 000	156,2 K. T.
	9 050	106,0	105	1 370 000	157,0
	11 000	111,0	145	1 810 000	158,0
W_1 2	16 700	123,0	185	2 206 000	160,0
9	26 200	132,0	205	2 470 000	161,0
25	48 300	140,0	218	2 613 000	162,0
32	58 400	144,0	246	2 951 000	164,0
54	90 700	148,2			

W_1 = 15 500 Ohm pro 10 mm.
W_2 = 110 000 „ „ 10 „

Bei 164° wurde dem Versuch durch eine heftige Explosion ein Ziel gesetzt.

Die bisher gegebenen Zahlen weisen kein Maximum der Leitfähigkeit auf. Ist ein solches vorhanden, so kann es nur bei tieferen Temperaturen liegen. Es zeigte sich in der That, dass bei genügender Erniedrigung der Temperatur für einige

Lösungen ein Leitfähigkeitsmaximum vorhanden war.[1]) Das reine Lösungsmittel lieferte keine glatte Messung; so zeigten sich z. B. für SO_2 unter dem Nullpunkt Unregelmässigkeiten in der Beobachtung, die wahrscheinlich von äusserst geringen Verunreinigungen herrührten. Die Tabelle V giebt die Werte einer Lösung von Rubidiumjodid bei niedrigen Temperaturen.

Tabelle V.

RbJ in SO_2, 1,2 Proc. nach Gewicht.

W	*T*	*W*	*T*
3230	−70	2130	− 7,0
3100	−67	2130	0,0
3010	−62	2130	+ 10,0
2720	−50	2150	+ 20,0
2280	−30	2210	+ 25,0
2210	−25	2280	+ 30,0
2150	−20	2380	+ 35,0
2130	−13	2470	+ 39,0

Der Widerstand wurde direct mit Rheostatenkasten und Messdraht ermittelt.

Widerstandscapacität: $C = 0{,}64$.

Obige Zahlen geben ein Bild von der gewaltigen Aenderung der Leitfähigkeit durch die geringsten Spuren gelöster Substanz. So ist der Widerstand der RbJ-Lösung bei 0° und einer Concentration von nur 1,2 pro mille etwa 30 mal geringer als der des reinen SO_2, dessen Widerstand im selben Gefäss etwa 63800 Ohm bei 0° betrug.

II. Versuche mit Aether $(C_2H_5)_2O$.

Eine Lösung von Chlorwasserstoff in Aether ist vor einiger Zeit von M. Maltby[2]) auf ihre Leitfähigkeit hin bei steigender Temperatur untersucht worden. Dort zeigte der Widerstand in der Nähe der kritischen Temperatur keine erhebliche Aenderung gegen niedrige Temperaturen, ein Verhalten, das von den Versuchen von Hagenbach und den

1) Bei der Correctur bin ich in der Lage, die jüngst erschienene Arbeit von P. Walden u. M. Centnerszwer (Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 541. 1902) anzugeben, worin für Lösungen in SO_2 ebenfalls ein Max. bei tiefen Temperaturen festgestellt wurde.

2) M. E. Maltby, Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 154. 1895.

meinigen erheblich abwich. Eine Controle schien somit angebracht und es zeigte sich in der That, dass auch hier beim Uebergang in den gasförmigen Zustand eine starke Aenderung der Leitfähigkeit ebenso unverkennbar ist, als bei SO_2 und ihren Lösungen.

Zu den Versuchen wurde reiner Aether mit Natrium entwässert, dann durch gelindes Erwärmen in das Prüfgefäss überdestillirt und dieses dann in der üblichen Weise zugeschmolzen. Für die Lösung wurde sorgfältig gereinigtes Chlorwasserstoffgas längere Zeit durch Aether geleitet und dann vermittelst eines feinen Trichters in das Gefäss eingefüllt. Für reinen Aether, dessen Widerstand unendlich gross ist, wurde nur die Dielektricitätsconstante, für die Lösung der Widerstand gemessen. Die Werte sind in Tab. VI und VII zusammengestellt.

Tabelle VI.
Aether $[(C_2H_5)_2O]$.

V	*DC*	*T*
70,5	4,28	15
65,0	3,90	33
59,5	3,55	50
55,5	3,32	70,5
52,0	3,11	81,5
48,5	2,89	98,5
45,0	2,68	111,5
41,5	2,48	131,5
39,8	2,37	142,5
38,7	2,31	152,2
35,2	2,10	165,0
33,7	2,01	175,5
32,1	1,91	185,5
30,4	1,81	188,0
28,8	1,71	189,0
26,7	1,58	191,0
26,2	1,55	191,2 K. T.
25,7	1,52	192,0
25,7	1,52	195,0

D_0 = 2,25 bei 17° für Benzol.
v = 17,0.
v_0 = 37,5.

Tabelle VII.
Aether + HCl : 3,9 Proc. nach Gew.

	M	*W*	*T*
W_1	1,5	16 000	22,0
	4,5	19 800	41,5
	8,5	25 500	55,0
	17,5	27 600	75,8
	28,0	52 600	89,7
	47,0	80 150	107,0
	70,0	115 500	119,0
	103,5	177 400	131,0
	155,0	258 000	141,0
	247,0	400 600	151,0
	460,0	731 000	106,2
W_2	124,0	1 034 000	171,5
	199,0	1 859 000	175,5
	240,0	3 399 000	180,0
	530,0	5 800 000	184,5
		unmessbar	189,0
		gross	190,8 K. T.
			196,0

W_1 = 15 000 Ohm pro 10 mm
W_2 = 110 000 „ „ 10 „
Widerstandscapacität C = 0,980.

Die Aenderungen verlaufen ganz analog denen der schwefligen Säure: die Salzsäurelösung bildet durchaus keine Ausnahme. Die Widerstandscurve (Fig. 4) verläuft vielmehr regelmässig bis in die Nähe des kritischen Punktes; dann aber steigt sie erheblich an und verläuft schliesslich ins Unendliche. Zeichnet man dagegen die Curve der Maltby'schen Versuche auf (Fig. 4 punktirt), so ist auffällig, dass die Leitfähigkeit bis etwa 150° erheblich abnimmt, dann aber unter einem bedeutend geringeren Winkel gegen die Abscissenaxe verläuft und selbst im kritischen Punkte keine Unregelmässigkeit aufweist. Der Knick in der Curve rührt wohl davon her, dass die Natur der Anordnung des Prüfgefässes ein gleichmässiges Erwärmen erschwerte, während der regelmässige Verlauf bei der absoluten Siedetemperatur zu der Annahme nötigt, dass der kritische Zustand nicht erreicht wurde.

Für die Salzsäurelösung wurde bei den tiefen Temperaturen ein Maximum der Leitfähigkeit ermittelt; die Werte sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle VIII.

Aether + HCl, 3,9 Proc. nach Gewicht

M	W	T	M	W	T
W_1 20	47 800	−69,0	W_1 15,5	40 500	−11,0
18	44 600	−54,0	18,0	44 600	+ 2,0
17,5	43 700	−52,0	20,0	47 800	+ 8,0
16,5	42 100	−47,0	22,0	53 100	+14,0
15,0	39 700	−20,0	25,0	56 000	+20,0

W_1 = 16 300 Ohm pro mm. Widerstandscapacität C = 0,64.

Die Zahlen für die DC des Aethers, Tab. VI, bieten auch hier ein Mittel, die Mosotti-Clausius'sche Formel zu prüfen, falls auch die Dichteänderung bis zum kritischen Punkt gegeben ist. Es scheinen aber darüber keine Daten vorhanden zu sein, jedenfalls ist es mir nicht gelungen, entsprechendes in der Literatur zu finden. Um nun durch diesen Umstand in meinen Untersuchungen keine Lücke eintreten zu lassen, entschloss ich mich, die Dichteänderung für Aether, sowie

für das später zu besprechende Monochloräthan bis zur absoluten Siedetemperatur, selbst zu bestimmen. Da diese Arbeiten nicht in directer Beziehung zum Thema stehen, so möge die angewandte Messmethode nur im Princip erläutert werden.

Zur Untersuchung diente der von Cailletet construirte Apparat. Dieser besteht im wesentlichen aus einer hydraulischen Pumpe, vermittelst der in einem damit verbundenen Cylinder von etwa 20 cm Länge, 3 cm innerem Durchmesser ein Druck bis zu 300 Atmosphären erzeugt werden kann. In diesen Cylinder kann vermittelst einer Verschraubung eine Capillare eingefügt werden, so zwar, dass sie mit ihrem unteren offenen Ende in Quecksilber eintaucht, mit dem der Cylinder bis etwa zur Hälfte gefüllt ist. Das herausragende Ende der Capillare, etwa 20 cm lang ist mit einem ca. 4 cm weiten Glasmantel umgeben, der zur Aufnahme der Heizflüssigkeit (Olivenöl) dient, das mit einem Rührer fortwährend bewegt wird. Wird die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, so steigt das Quecksilber im Innern der Capillare bis zu einer, zur feinen Spitze ausgezogenen Oeffnung hinauf. Vermindert man dann den Druck und lässt gleichzeitig die Capillaröffnung in eine Flüssigkeit tauchen, so wird diese in jene hinein gesaugt. Ist die gewünschte Menge eingetreten, so wird die Capillare schnell zugeschmolzen. Wie man erkennt, gestattet die Einrichtung den Druck so zu reguliren, dass bei Ausschluss von Luft die Flüssigkeit den ganzen Raum im Innern des Gefässes ausfüllt. In dem Moment, wo der Meniscus oben anstösst, muss die Messung erfolgen. Die Höhendifferenzen wurden mit einem Kathetometer gemessen, dessen Scala eine Ablesung bis zu 0,01 mm gestattete.

Nach beendigtem Versuch wurde die Capillare calibrirt und das Volumen unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases in bekannter Weise mit Quecksilber ermittelt. Folgende Tabellen IX und X enthalten die berechneten Werte, welche den Temperaturen entsprechend durch graphische Interpolation gefunden wurden (dabei ist der Fehler wegen des herausragenden Fadens berücksichtigt). Die Nebentabellen a) geben die abgelesenen Höhenunterschiede in Millimeter, sowie die zugehörigen Temperaturen.

Tabelle IX.

Dichteänderung des Aethers $[(C_2H_5)_2O]$ bez. auf Wasser von 4°.

Dichte	Temp.
0,720	15
0,712	30
0,699	40
0,673	60
0,646	80
0,621	100
0,589	120
0,551	140
0,530	150
0,506	160
0,479	170
0,445	180
0,397	190
0,246 [1])	194,4 [1])

Tabelle X.

Dichteänderung für Monochloräthan (C_2H_5Cl) bez. auf Wasser von 4°.

Dichte	Temp.
0,904	15
0,885	30
0,870	40
0,842	60
0,818	80
0,779	100
0,742	120
0,697	140
0,669	150
0,636	160
0,598	170
0,529	180
0,466	185

Tabelle IXa.

Einst.	Temp.
79,48	10,0
79,57	29,5
79,67	41,3
79,768	56,0
79,901	71,2
79,96	78,0
80,144	97,5
80,260	108,5
80,360	116,0
80,420	121,0
80,600	133,0
80,930	144,0
81,064	156,0
81,240	159,0
81,280	163,5
81,684	171,5
81,75	177,5
82,064	180,0
82,560	185,0

Tabelle Xa.

Einst.	Temp.
79,52	21,5
79,54	23,5
79,62	38,5
79,69	49,6
79,74	57,4
79,880	68,0
79,944	84,0
80,02	92,0
80,14	103,2
80,26	114,0
80,34	124,7
80,43	126,0
80,58	135,0
80,683	143,0
81,21	162,0
81,52	167,0
81,84	174,0
81,98	175,2
82,75	180,0 [2])

1) Dieser Wert entstammt den Tabellen von Landolt und Börnstein, wobei 194,4° die kritische Temperatur ist.

2) Ohne Correction; diese betrug für 180°: 3,9°.

In beiden Fällen befand sich die innere Spitze der Capillare auf der Höhe 74,0 cm.

Die Volumina von 10 zu 10 mm sind der graphischen Aufzeichnung gemäss folgende:

Volumen, gemessen in ccm	Höhe in mm von der Spitze der Capillare aus gerechnet
0,1422	4,0
0,2010	5,0
0,2611	6,0
0,3216	7,0
0,3798	8,0
0,4400	9,0

Berechnet man nun wie früher für SO_2 so auch für Aether die Werte der Mosotti-Clausius'schen Formel, so erhält man eine analoge Tabelle

Tabelle XI.

$\frac{(D-1)\,1}{(D+2)\,d}$	$\frac{2\,c\,D+1}{1-c\,D}$	$\frac{D\,C\text{ beob.}}{D\,C\text{ ber.}}$	T
0,725	4,28	1,0	15
0,697	4,13	0,942	33
0,669	3,96	0,896	50
0,652	3,75	0,879	70
0,620	3,54	0,846	90
0,600	3,34	0,808	110
0.584	3,11	0,803	130
0,570	2,87	·0,784	150
0,548	2,58	0,804	170
0,535	2,20	0,860	190

III. Versuche mit Monochloräthan (C_2H_5Cl).

Als letzter Versuchsstoff diente Monochloräthan (Aethylchlorid). Die *D C* konnte des verhältnismässig geringen Widerstandes wegen erst bei den höheren Temperaturen bestimmt werden. Ausser der reinen Substanz wurde noch eine Lösung von Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) untersucht, die auch bei tiefen Temperaturen ein Leitfähigkeitsmaximum aufwies. Die Resultate finden sich in Tabellen XII—XVI.

Tabelle XII.

Monochloräthan (käufliches Präparat).

M	W	DC	$\frac{D-1}{D+2}\frac{1}{d}$	T
W_1 5,0	23 500	—	—	20
5,0	23 500	—	—	50
5,0	23 500	—	—	80
5,5	24 200	—	—	90
5,8	24 700	—	—	96
6,5	25 850	—	—	105,8
7,5	27 500	—	—	113,7
10,0	31 550	—	—	125,0
12,0	34 800	—	—	133,2
15,5	40 500	—	—	141,2
21,5	50 300	—	—	150,4
30,4	64 800	—	—	157,5
44,0	90 060	—	—	165,5
59,0	112 100	6,29	1,08	170,0
80,0	141 400	6,17	1,11	175,0
120,0	213 100	6,06	—	179,0
140,0	246 000	5,60	1,17	180,0
185,0	317 500	5,24	—	182,0
220,0	381 000	5,13	1,19	183,0
280,0	472 300	—	—	183,7
500,0	600 000	4,68	1,24	185,5 K. T.
W_2 130,0	1 430 000	4,68	—	186,1

W_1 = 16 300 Ohm pro 10 mm; W_2 = 110 000 Ohm pro 10 mm;
D_0 = 4,22, für Aether bei 20°; v_0 = 20,0, für Aether bei 20°; v = 6,0.

Tabelle XIII.

$HgCl_2$ in Aethylchlorid: 0,37 Proc. nach Gewicht.

M	W	T	M	W	T
W 15	59 500	15	29,0	91 500	121,5
15	59 500	30	34,0	102 550	131,3
15	59 500	45	40,0	115 750	140,6
15,5	60 700	53,5	44,0	124 500	145,5
16,0	61 800	62,0	51,0	139 900	152,0
17,0	64 200	72,0	70,0	181 570	162,5
18,0	66 550	82,3	122,0	296 000	174,8
19,0	68 900	91,6	184,5	432 400	180
21,5	74 600	102,3	450,0	1 017 000	185
25,0	80 250	111,2			185,9 K.T.

W = 22 000 Ohm pro 10 mm, Widerstandscapacität: 0,398.

Tabelle XIV.

$HgCl_2$ in Aethylchlorid: 0,74 Proc.

M	*W*	*T*	*M*	*W*	*T*
227	527 150	− 67	125	302 750	0,0
195	456 750	− 48	123	298 350	+ 4,0
173	408 850	− 37	122	296 000	+ 10,0
150	357 750	− 23	122	296 000	+ 25,0
141	337 950	− 18	122	296 000	+ 50,0
134	322 550	− 12	124	300 500	+ 58,0
128	309 350	− 6			

W = 22 000 Ohm pro 10 mm, Widerstandscapacität: 0,64.

In den Tabellen und den zugehörigen Curven für Widerstände und Dielektricitätsconstanten ist eine Correction wegen des aus den Bädern herausragenden Thermometerfadens nicht gemacht, weil der Verlauf der Abhängigkeit von der Temperatur dadurch nicht geändert wird. Bei Prüfung der Mosotti-Clausius'schen Formel ist jedoch die entsprechende Correction angebracht worden.

Die Curven für die Lösungen über 0° sind unter Berücksichtigung der gleichen Anzahl Molecüle aufgetragen (indem durch die Dichte dividirt wurde), um den Verlauf unabhängig von der Dichteänderung zu machen. Für die Widerstände wurden die Logarithmen genommen, damit sich die graphische Darstellung innerhalb der gebotenen Grenzen ausführen liesse.

Schlussbemerkungen.

Was zunächst die Leitfähigkeit der hier untersuchten Substanzen anbelangt, so ergiebt sich für sie ausnahmslos unmittelbar vor der absoluten Siedetemperatur ein starkes Abnehmen. Man findet also das gleiche Verhalten, wie es in der Hagenbach'schen Arbeit zum Ausdruck kommt. Dort ist bereits darauf hingewiesen, dass dies für wässerige Lösungen der Theorie von Arrhenius[1]) widerspricht, wonach sich

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik Chem. 4. p. 96. 1889.

die Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen aus der Gleichung

$$l_t = A e^{-bt}(1 + a t)$$

berechnen lässt. Danach tritt ein Maximum auf für

$$(1 + a t) b = a.$$

Das so berechnete Maximum liegt für fast alle wässerigen Lösungen ausserordentlich hoch, und zwar, wie aus den Zahlen von Arrhenius[1]) hervorgeht für einige Elektrolyte weit oberhalb der kritischen Temperatur. Wenn es daher möglich wäre, die mitgeteilten Versuche auf Lösungen in Wasser auszudehnen, so dürfte für diese Fälle der Uebergang in den gasförmigen Zustand sich nicht in der charakteristischen Weise zeigen, wie bei den drei von mir behandelten Lösungsmitteln.

Betrachtet man die Curven für die *D C* Fig. 5, so sieht man auch hier dicht vor dem Uebergang in den kritischen Zustand eine charakteristische Aenderung; während jedoch sowohl für die Leitfähigkeit wie für die Dielektricitätsconstante diese Aenderung fast sprungweise erfolgt, so ist doch von einer Discontinuität keineswegs die Rede, es lässt sich vielmehr, wie aus den Curven ersichtlich, der Verlauf der Abhängigkeit in beiden Fällen bis über den kritischen Punkt hinaus verfolgen.

Wenn so Leitfähigkeit und *D C* von Substanzen bei Annäherung an den gasförmigen Zustand einem gemeinsamen Gesetz zu folgen scheinen, so gewinnt auch von diesem Gesichtspunkt aus die Annahme Wahrscheinlichkeit, dass eine gewisse Beziehung zwischen beiden bestehe, obwohl man allerdings bis jetzt zu allgemein gültigen Regeln nicht gekommen ist.

Nach der Darlegung von Nernst[2]) ist das Dissociationsgleichgewicht in einem Elektrolyten bedingt durch das Aufheben zweier Kräfte, von denen die eine sich in einer elektrostatischen Anziehung der Ionen äussert, die andere auf eine Trennung derselben hinwirkt. Vergrösserung der *D C* schwächt nur die elektrostatischen Kräfte, wodurch ein Zunehmen des Dissociationsgrades verursacht wird. Die daraus von Nernst gefolgerte Beziehung: „Je grösser die *D C* eines Mediums ist,

1) Vgl. die Zahlen von S. Arrhenius p. 115 genannter Arbeit.
2) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 13. p. 533. 1894.

um so grösser wird unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Trennung gelöste Stoffe", hat sich nicht für alle Elektrolyte bewährt. Allerdings sprechen eine Reihe von Thatsachen für die Richtigkeit dieser Anschauung; es herrschen jedoch so viel Ausnahmen[1]), dass eine allgemeine Gültigkeit zunächst nicht besteht. Betrachtet man nur die hier untersuchte schweflige Säure, so findet man eine verhältnismässig kleine *D C*, dagegen weisen die Lösungen eine relativ sehr hohe Leitfähigkeit auf.

Was die Mosotti-Clausius'sche Constante anbelangt, so ersieht man aus Tab. II, XI und XII, sowie den zugehörigen Curven, Fig. 7, dass dieselbe nicht streng als solche besteht, sich vielmehr als Function der Temperatur zu erkennen giebt.

Die mitgeteilten Arbeiten wurden im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Der Director desselben, Hr. Prof. Dr. Kayser ist mir dabei stets in der wohlwollendsten Weise entgegengekommen; ihm sowohl, wie auch Hrn. Privatdocenten Dr. Hagenbach, der mir mit seinem erfahrenen Rat in schwieriger Lage hülfbereit zur Seite stand, bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Bonn, im Januar 1902.

---

1) Vgl. H. Schlund, The Journal of Phys. Chemistry 5. p. 503. 1901.

(Eingegangen 1. April 1902.)

3. *Elektrolytische Zellen mit gasförmige[n] Lösungsmittel;* *von August Hagenbach.*

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich gezeigt Lösungen von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd (SO_2 trolyte sind, auch wenn dieselben über die kritische Tem erhitzt werden, d. h. dass die schweflige Säure bei Temperaturen unter Druck ein Gas ist mit dissoci Eigenschaft. Es stellte sich heraus, dass mit ste Temperatur der Widerstand der flüssigen Lösungen und zwar nach der kritischen Temperatur hin sehr erl um oberhalb mit steigender Temperatur nur noch mäs zu vergrössern.

Dass die Leitung eine elektrolytische ist, konnte gewiesen werden durch Polarisation. Auch im Dam sättigt) über der Flüssigkeit sowie im überhitzten konnte sowohl Leitfähigkeit wie auch Polarisation ge werden.

In einer Abhandlung[2]) wurden dann die ausfül quantitativen Messungen über die Widerstandsänderun verschiedenen Salzlösungen bis über die kritische Tem mitgeteilt. Die Messungen wurden mit hohen Potential mässig empfindlichem Galvanometer ausgeführt.

Im Anschluss daran sind von Hrn. Eversheim[3]) Me von Widerstand und Dielektricitätsconstanten in sch Säure, Monochloräthan (C_2H_5Cl) und Aether ($(C_2H_5)_2O$) g worden und dabei sind nach der Brückenmethode mit keitswiderständen meine Resultate vollständig bestätigt

1) A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. 1. p. 481. 1900.

2) A. Hagenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 276. 1901.

3) P. Eversheim, Inaugural-Dissertation, Bonn a. Rh. und Phys. 8. p. 539. 1902.

Inzwischen war eine Arbeit von den Herren Walden und Centnerszwer[1]) über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel erschienen, in der auch die Leitfähigkeit von Lösungen bis zum kritischen Punkt verfolgt wurde. Die Verfasser kamen zu dem Ergebnis, dass *das Leitvermögen bei der kritischen Temperatur verschwindet* und sie sprechen sich dahin aus, dass *die elektrolytische Leitfähigkeit und die dieselbe hervorrufende Dissociation an den flüssigen Aggregatszustand geknüpft sei.*

Es ist mir unschwer zu erklären, weshalb dies abweichende Resultat gefunden wurde. Die Widerstände nehmen nämlich vor dem absoluten Siedepunkt stark zu und erreichen leicht Werte bis 10^6 Ohm. Die gewöhnliche Brückenmethode gestattet aber nicht solche Widerstände telephonisch zu bestimmen, weil das Tonminimum des Widerstandes durch zu grosse Capacität und Selbstinduction der Vergleichswiderstände gestört und nicht mehr zu erkennen ist.

Es schien mir nun vor allem passend, noch einen weiteren Beweis für die elektrolytische Leitfähigkeit in Gaslösungen zu erbringen.

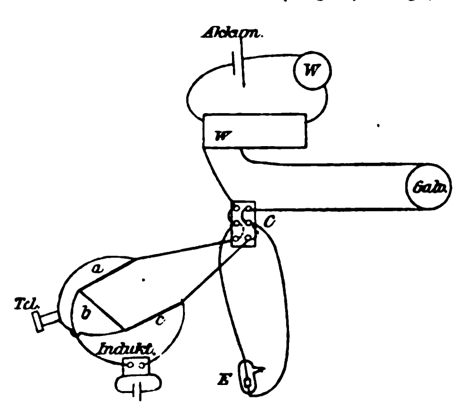
Ich construirte mit zwei verschiedenen Metallen und der Lösung eines beliebigen Salzes in schwefliger Säure ein Element, erhitzte dasselbe und bestimmte die elektromotorische Kraft. Wenn auch noch oberhalb der kritischen Temperatur das Element einen Strom zu liefern im stande ist, also eine elektromotorische Kraft besitzt, so ist es über jeden Zweifel erhaben, dass die Lösung ein Elektrolyt ist.

Da es nicht darauf ankam, ein constantes Element zu bauen, so war es gleichgültig, welches Salz und aus welchem Material die Elektroden gewählt wurden. Ich benutzte ein möglichst stark lösliches Salz, welches zugleich eine gute Leitfähigkeit aufwies. Ein Gefäss mit zwei cylindrischen Platinelektroden ineinander in einem Abstande von ca. 1 mm, wie es in der Arbeit von Eversheim (l. c.) beschrieben ist, wurde dazu benutzt und zwar wurde die eine Elektrode galvanisch verkupfert. Das Gefässchen wurde in der früher beschriebenen Weise gefüllt mit absolut trockenem chemisch reinem SO_2;

1) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 514. 1902.

vorher war dasselbe leer und mit einigen Milligrammen Rubidiumjodid gewogen. Im passenden Moment wurde das Element zugeschmolzen. Der Inhalt war luftfrei, eine weitere Wägung ergab die Concentration.

Da es wünschenswert war, zugleich Widerstand und elektromotorische Kraft zu bestimmen, so musste nun das Element entweder in eine Brückencombination oder in eine Compensationseinrichtung geschaltet werden können. Die Schaltung war, wie das Schema (Figur) zeigt, folgende. Das Element *E* konnte entweder mittels des Commutators *C* als vierter Widerstand in die Brücke geschaltet werden, in der zwei gleiche Flüssigkeitswiderstände *a* und *b* und ein variabler *c* sich befanden (*c* und *E* parallel lagen noch variable Capacitäten), oder *E* konnte in den Zweigwiderstand der Compensationseinrichtung gelegt werden. Der Ballastwiderstand *W* betrug 10000 Ohm. Der Abzweigwiderstand *w* war 10000 Ohm, mit Intervallen von 0,1 einschaltbar. Das Galvanometer ein Deprez-d'Arsonval-Instrument von Siemens & Halske, hatte eine Empfindlichkeit von $1{,}23 \,.\, 10^{-10}$ Amp./Sct. und einen Gesamtwiderstand von 10000 Ohm. Als Compensationselement diente ein kleiner Accumulator, dessen elektromotorische Kraft mittels eines Siemens'schen Präcisionsvoltmeters zu 2,03 Volt bestimmt wurde. Um Polarisationen zu vermeiden, war noch ein Contact eingeschaltet, sodass immer nur kurze Zeit der Stromkreis des zu messenden Elementes geschlossen war; ausserdem war es auch möglich das Element als elektromotorische Kraft zu benutzen und durch den Galvanometerausschlag nach dem Ohm'schen Gesetz die elektromotorische Kraft zu berechnen.



Das Gefäss wurde zuerst geprüft im Luftbad, ob es den Druck aushielt, alsdann wurde es in der Schüttelvorrichtung

von Eversheim in ein Oelbad eingesetzt, sodass in jedem Moment das Element geschüttelt und die Temperatur im Oelbad ausgeglichen werden konnte. Ein Thermometer, das in etwa drei Meter Entfernung mit einem Fernrohr abgelesen wurde, zeigte die herrschende Temperatur des Oelbades an. Während der Erwärmung wurde abwechselnd von Hrn. Eversheim die Temperatur und Widerstand, von mir die elektromotorische Kraft bestimmt.

Ich lasse hier die Daten getrennt folgen. Die Temperaturen sind nicht reducirt, infolge dessen alle etwas zu niedrig.

Erwärmung.

Widerstand in Ohm	Temperatur in C.°	
9 500	135	
13 150	140	
23 950	145	
34 450	149	
79 750	152,5	
109 750	154	
486 500	156,5 K. T.	
526 100	157 „	Krit. Zustand
565 700	157,5 „	

Abkühlung.

156 250	153
14 950	126

Die Widerstandscapacität C des Gefässes wurde nachher bestimmt mit Gypslösung

$$C = 0{,}1025.$$

Die Concentration war

$$\frac{3{,}1 \text{ mg}}{0{,}3626 \text{ g } SO_2} = 0{,}855 \text{ Proc.}$$

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft ergab folgende Werte. Die Bezeichnung g hinter den Werten bedeutet unmittelbar vorher umgeschüttelt. Platin war aussen positiv gegen Kupfer.

E.M.K. in Volt	Temp. in C.°	E.M.K. in Volt		Temp. in C.°	
0,0667	26	0,145 *g*		144	
0,0689 *g*	27	0,147		148	
0,0797	33	0,132		150,5	
0,0850 *g*	33	0,132 *g*		152,5	
0,0900	46	0,130		154	
0,0930	46	0,130 *g*		155	
0,100	62	0,125 *g*		156 K. T.	Krit. Zustand
0,107 *g*	66	0,117 *g*		157 "	Krit. Zustand
0,110	72	0,115 *g*		157 "	Krit. Zustand
0,116 *g*	74	0,118 *g*		157 "	Krit. Zustand
0,121	90	0,111 *g*		155 "	Krit. Zustand
0,128 *g*	91	0,111 *g*		155 "	Krit. Zustand
0,116	101,5	0,111	Elektroden oben im Dampf	154	
0,123 *g*	104				
0,121	109,5	0,112 *g*	Elektrod. wieder in Lösung	153	
0,141	117				
0,153 *g*	119,4	0,102		152,5	
0,162	128	0,0950		148	
0,163 *g*	132	0,0800 *g*		143	
0,164	137	0,0670		129	
0,161	138,5	0,0650		127	
0,154	143,5				

Hierauf wurde das Gefäss sich selbst überlassen und am andern Morgen (15 Stunden später) wieder die elektromotorische Kraft gemessen und beinahe gleich Null gefunden:

– 0,0033 V. 17°.

Das Minuszeichen bedeutet, dass jetzt das Element in der umgekehrten Richtung einen geringen Strom zu liefern im stande war.

Der Moment, wo der kritische Zustand erreicht war, konnte sehr genau festgestellt werden durch die gleichzeitig ausgeführte Widerstandsmessung, indem ein Umschütteln des Gefässes das Tonminimum unverändert lässt, während unterhalb desselben ein Unterschied ist, ob die Elektroden im Dampf oder in der Flüssigkeit sind.

Die Lösung befand sich circa eine halbe Stunde im kritischen Zustand und man konnte beliebig oft die Compensationsmessung ausführen. Man hat in diesem Fall ein stromgebendes Element, Metall-Gaslösung-Metall, was durch dies

Experiment gezeigt werden sollte. Der Uebergang in den kritischen Zustand änderte an der elektromotorischen Kraft des Elementes nichts. Ausserdem gelang es auch unterhalb der kritischen Temperatur, bei 154°, die elektromotorische Kraft im gesättigten Dampf zu compensiren; sie erwies sich nicht merklich verschieden von der in der Lösung. Wurde das Element mit den Elektroden im Dampf durch das Galvanometer direct geschlossen, so erhielt man einen Ausschlag von 60 Sct., d. h. einen Strom von circa $70 \cdot 10^{-10}$ Amp., woraus sich der Widerstand im gesättigten Dampf, circa 1° unter der kritischen Temperatur, zu 10^{-8} Ohm berechnet.

Wie zu erwarten war, trat bei Gegenwart von Kupfer eine Zersetzung des Rubidiumjodids ein. Die anfängliche Lösung des Rubidiumjodids war rot gefärbt. Das Absorptionsspectrum ist schon früher bestimmt.[1] Es wurde schon damals darauf aufmerksam gemacht, dass voraussichtlich immer etwas Zersetzung der Jodide eintritt und somit freies Jod in der Lösung vorhanden ist. Die Kupferelektrode wurde von dem Jod angegriffen und der dünne galvanische Ueberzug nach und nach aufgezehrt. Dadurch erklärt sich auch ohne weiteres die nachherige Abnahme der elektromotorischen Kraft auf Null. Die Lösung war auch am folgenden Morgen nicht mehr rot, sondern nur schwach gelb gefärbt und der Widerstand etwas erhöht. Der unlösliche Ueberzug von Jodkupfer gab keine messbare elektromotorische Kraft; man hatte jetzt nur noch zwei Platinelektroden. Davon überzeugte ich mich auch nachher, indem ich in das Gefäss eine wässerige Salzlösung einfüllte und als elektromotorische Kraft 0,0025 fand, eine Grösse, wie es bei Platinelektroden mit Leichtigkeit vorkommt. Nach Reinigen des Gefässes und der Elektroden mit Salzsäure betrug die elektromotorische Kraft sogar 0,013. Auf die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur will ich keinen Wert legen, weil das Element infolge der Jodirung der Kupferelektrode dadurch Aenderungen aufwies; ich betone nur, dass die elektromotorische Kraft von rund 0,1 Volt ebensogut im Gaselement wie im Flüssigkeitselement messbar ist.

1) A. Hagenbach, l. c.

Damit ist gezeigt, dass man ein Element construiren kann aus zwei Metallen und einer Gaslösung, die sich oberhalb der kritischen Temperatur befindet, ebenso wie aus zwei Metallen und einem Dampf, in dem ein Salz gelöst ist. Die Salze müssen also in beiden Fällen teilweise dissociirt sein und die Dissociationsfähigkeit ist nicht nur an den flüssigen Zustand gebunden, sie ist im Gaszustand nur herabgesetzt.

Hrn. Eversheim, der mir bei dieser Untersuchung behülflich war, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.

Bonn, Physikalisches Institut, 29. März 1902.

(Eingegangen 1. April 1902.)

4. *Ueber die Herleitbarkeit einiger Strahlungsgesetze aus einem W. Wien'schen Satze;* *von Emil Kohl.*

In der folgenden Arbeit soll nachgewiesen werden, dass sich das Stefan'sche Strahlungsgesetz und das Bartoli-Boltzmann'sche Gesetz für den Strahlungsdruck in einfacher Weise aus jenen Entwickelungen ergeben, welche Wien[1]) zur Ableitung des nach ihm benannten Verschiebungsgesetzes verwendet hat. Da der Gang der Betrachtungen hier in manchen Beziehungen von jenem Wien's abweicht, ohne das Wesen derselben zu berühren, seien diese Entwickelungen im Zusammenhange kurz wiedergegeben; aus formellen Gründen ist hierbei nicht die Wellenlänge, sondern die Schwingungszahl p der Einzelstrahlungen eingeführt.

Man denke sich einen Cylinder von der Axenlänge $a—x$ gegeben, dessen Mantelfläche und eine Grundfläche, deren Flächeninhalt gleich 1 sei, als vollkommen spiegelnd vorausgesetzt werde, während die zweite aus einem beliebigen Körper von der Temperatur ϑ bestehe; dieselbe soll jedoch nur in den cylindrischen Hohlraum Wärme strahlen, nach aussen aber durch Anbringung einer für die Wärme undurchlässigen schützenden Hülle keine Energie abgeben. Die Dicke der strahlenden Fläche sei so gering, dass ihr eigener Wärmeinhalt gegen die im Cylinder enthaltene Energiemenge verschwindend klein ist. Nimmt man das Wärmeleitungsvermögen der schützenden Hülle als unendlich klein und den Cylinderraum hinlänglich gross, so lässt sich diese Forderung wenigstens in erster Annäherung verwirklichen; es wird übrigens gezeigt werden, dass man sich von dieser beschränkenden Voraussetzung im Hinblick darauf, dass es sich nur um die im Hohlraume befindliche Strahlungsenergie handelt, frei machen

1) W. Wien, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1. Halbband, p. 55. 1893. — Vgl. auch M. Thiesen, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 63. 1899. — J. Larmor, Nature 63. p. 216. 1900—1901.

kann. Von der Strahlungsenergie soll vorausgesetzt werden, dass sie die Temperatur ϑ der strahlenden Fläche besitzt, da sonst kein Wärmegleichgewicht bestehen könnte; diese Festlegung gilt jedoch nur für die Gesamtstrahlung, nicht aber auch für die den einzelnen Schwingungszahlen zugehörigen Teilstrahlungen. Ferner sei eine Annahme eingeführt, welche, wie sich zeigen wird, die Abhängigkeit der Energiedichte von der Temperatur mit beeinflusst; es werde nämlich vorausgesetzt, dass man die Gesamtstrahlung in drei aufeinander senkrechte Componenten von gleicher Grösse zerlegen kann, wovon die eine in die Richtung der Cylinderaxe fällt. Bezeichnet man die Energiemenge der in dieser Richtung sich bewegenden Teilstrahlung mit e_i, ferner das Emissionsvermögen der Fläche mit ε_i, ihr Absorptionsvermögen mit α_i, so sagt der Kirchhoff'sche Satz, dass das Verhältnis ε_i / α_i für jedes p und jedes ϑ durch eine und dieselbe Function $\varepsilon_{p,\vartheta}$ dargestellt wird. Von der auf die Fläche fallenden Energie wird also bei einmaligem Durchlaufen der Axe der Teil $\alpha_i e$ absorbirt und der Teil $(1-\alpha_i) e$ zurückgeworfen; die Summe giebt ganz unabhängig von ε_i und α_i wieder e_i, sodass man den Vorgang so auffassen kann, als würde die strahlende Fläche jeden auf sie fallenden Strahl gänzlich aufnehmen, jedoch an seiner Stelle sofort einen anderen von gleicher Schwingungszahl und Intensität aussenden. Es muss schliesslich eine weitere Annahme bezüglich der Grösse der Gesamtstrahlung E und der Energie der Einzelstrahlungen $e_{p,\vartheta}$ gemacht werden; sie besteht darin, dass sich die im Cylinderraume befindliche Energiemenge E durch das Product aus der Strahlungsdichte $\Psi(\vartheta)$ in den Rauminhalt $a-x$ des Cylinders darstellen lässt, ferner, dass sie aus der Summe der Energien der Einzelstrahlungen $e_{p,\vartheta}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann, welche wieder durch den Rauminhalt mal der Energiedichte $\psi(p, \vartheta)$ der betreffenden Strahlengattung gegeben sind. Hierdurch ist vorausgesetzt, dass die Strahlungsdichte und daher auch die Energie bloss von der Temperatur der Fläche, nicht aber von deren körperlicher Beschaffenheit abhängt, ein Satz, auf den später zurückgekommen werden wird. Dann ist e_i gemäss der obigen Betrachtung bei gleichem Rauminhalte und gleicher Temperatur für jeden Stoff der Fläche eine und dieselbe Grösse, welche

jenem Werte gleich ist, der herrscht, wenn sie aus einem schwarzen Körper besteht. Diesen Satz hat Wien[1]) in der Form ausgesprochen, dass die Strahlung in einem von beliebigen, jedoch auf gleicher Temperatur erhaltenen Körpern gebildeten Raume stets jene des schwarzen Körpers ist.

Unter diesen Annahmen bestehen die Gleichungen:

$$e_{p,\vartheta} = (a - x)\,\psi(p,\vartheta)\,d\,p, \tag{1}$$

$$\Psi(\vartheta) = \int_0^\infty \psi(p,\vartheta)\,dp, \tag{2}$$

$$E = \int_0^\infty (a - x)\,\psi(p,\vartheta)\,dp. \tag{3}$$

Man verschiebe nun die strahlende Fläche mit der gegen die Lichtgeschwindigkeit c kleinen Geschwindigkeit v um die Länge $d\,x$, sodass sich der Strahlungszustand im Cylinder stets nahezu im Wärmegleichgewichte befindet. Es hat sich hierbei die Temperatur der Strahlung des Hohlraumes um $d\,\vartheta$, ihre Energie um $d\,E$ vermehrt. Diese Aenderung erhält man, indem man die Differenz $e_{p,\vartheta+d\vartheta} - e_{p,\vartheta}$ in (3) einführt, woraus also folgt:

$$\left\{\begin{aligned} d\,E &= \int_0^\infty \{[(a - x)\,\psi(p,\vartheta)]_{\vartheta+d\vartheta} - [(a - x)\,\psi(p,\vartheta)]_\vartheta\}\,dp \\ &= \frac{d}{d\,\vartheta}\,[(a - x)\,\Psi(\vartheta)]\,d\,\vartheta. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Wien hat nun gezeigt, dass man die Aenderung der Teilenergien $e_{p,\vartheta}$ auch unmittelbar durch Anwendung des Doppler'schen Principes berechnen kann; durch Einsetzen dieser geänderten Werte von $e_{p,\vartheta}$ in das Integral (3) gelingt es, eine zweite Gleichung für dE abzuleiten, welche die Verschiebung dx enthält und die Temperatur ϑ ungeändert lässt.

Um die Aenderung von $e_{p,\vartheta}$ zu berechnen, betrachte man einen Strahl, welcher auf die bewegte Fläche in senkrechter Richtung auffällt. Nach dem Doppler'schen Principe wird wegen der Bewegung derselben seine Schwingungszahl geändert, wobei man zu berücksichtigen hat, dass ein Teil absorbirt, jedoch durch die Strahlung der Fläche dem Raume sofort wieder ersetzt wird, während ein anderer Teil

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 188. 1894.

eine Zurückwerfung erleidet. Um die Untersuchungen nicht zu unterbrechen, soll vorausgesetzt werden, dass die Aenderung infolge des Doppler'schen Principes für beide Anteile die gleiche ist, sodass man also auch in dieser Beziehung die Fläche als vollkommen schwarz voraussetzen kann. Inwieweit diese Annahme nötig ist, um nicht auf Widersprüche zu stossen, wird später auseinander gesetzt werden. Lässt man sie zu und berücksichtigt, dass v/c eine sehr kleine Zahl ist, so wird die Schwingungszahl p des absorbirten Anteiles im Augenblicke des Auffallens nach dem Doppler'schen Principe in $p(1 + v/c)$ verwandelt, dieser Teil aber sofort absorbirt; an seiner Stelle sendet die strahlende Fläche einen anderen von gleicher Schwingungszahl und Intensität aus, wobei jetzt $p(1 + v/c)$ wegen der Bewegung der Fläche in $p(1 + v/c)^2$ übergeht. Die Schwingungszahl des zurückgeworfenen Anteiles wird gemäss obiger Annahme beim Auffallen ebenfalls in $p(1 + v/c)$, nach erfolgter Zurückwerfung in $p(1 + v/c)^2$ verwandelt; der Erfolg ist also der, dass sich bei einmaligem Auffallen der in der Richtung der Cylinderaxe strömenden Strahlungsenergie auf die Fläche jede Schwingungszahl p in $p(1 + v/c)^2$ ändert. Verfolgt man die Aenderung, welche die zu Beginn der Bewegung von der strahlenden Fläche ausgesendete Wellenströmung hinsichtlich ihrer Schwingungszahlen erfährt, so ergiebt sich, dass nach Ablauf der Zeit $dt = dx/v$, während welcher sich der geschilderte Vorgang $n = dx/2(a - x)\ c/v$ mal wiederholt hat, jede Schwingungszahl p eines gegebenen Strahles den neuen Wert

$$(5) \qquad p' = p\left(1 + \frac{v}{c}\right)^{2n} = p\, e^{\frac{dx}{a-x}} = p\left(1 + \frac{dx}{a-x}\right)$$

angenommen, sich also um den für alle p gleichen Factor $(1 + dx/a - x)$ vergrössert hat. Was die Veränderung der Strahlungsenergie betrifft, so ist gemäss der obigen Voraussetzung nur jenes Drittel zu betrachten, dessen Strömung in der Richtung der Cylinderaxe stattfindet. Die Wien'schen Entwickelungen beruhen nun auf dem Satze, *dass der jeder Schwingungszahl entsprechende Energiebetrag bei der Verschiebung ganz auf die verschobene Schwingungszahl übertragen wird.* Man kann demnach die zu p gehörige Energie $e_{p,\vartheta+d\vartheta}$ nach der Verschiebung dadurch finden, dass man zwei Drittel

von $e_{p,\vartheta}$ ungeändert lässt und ein Drittel der zu $p(1 - dx/a - x)$ gehörigen Energie hinzufügt. Man erhält so

$$(6)\quad \begin{cases} e_{p,\vartheta+d\vartheta} = \frac{2}{3} e_{p,\vartheta} + \frac{1}{3} e_{p\left(1-\frac{dx}{a-x}\right),\vartheta} = \frac{2}{3}(a-x)\,\psi(p,\vartheta)\,dp \\ \qquad + \frac{1}{3}(a-x)\,\psi\left(p\left[1-\frac{dx}{a-x}\right],\vartheta\right)dp, \end{cases}$$

oder

$$(6')\quad [(a-x)\,\psi(p,\vartheta)]_{p,\vartheta+d\vartheta}\,dp = (a-x)\,\psi\left(p\left[1-\frac{dx}{3(a-x)}\right],\vartheta\right)dp.$$

Man ersieht hieraus, dass die Energieänderung so vor sich geht, als ob sich jede Schwingungszahl p nach der Verschiebung um den Betrag δp vergrössert hätte, wobei

$$(7)\qquad \delta p = \frac{dx}{3(a-x)}\,p$$

ist.

Aus den Formeln (5) und (6) folgt, dass der Verschiebungsvorgang einen vollkommen umkehrbaren Process darstellt.

Die vorhergehenden Betrachtungen finden sich ausführlich in der erwähnten Abhandlung Wien's durchgeführt, weshalb sie hier nur soweit entwickelt wurden, als es der Zusammenhang erforderte.

Für die Energie der Gesamtstrahlung nach der Verschiebung erhält man demnach die Gleichung:

$$(8)\quad \begin{cases} E + \frac{dE}{d\vartheta}\,d\vartheta = \int\limits_0^\infty (a-x)\,\psi\left(p\left[1-\frac{dx}{3(a-x)}\right],\vartheta\right)dp \\ = \frac{1}{1-\frac{dx}{3(a-x)}} \int\limits_0^\infty (a-x)\,\psi\left(p\left[1-\frac{dx}{3(a-x)}\right],\vartheta\right)dp\left[1-\frac{dx}{3(a-x)}\right] \\ = E + \frac{dx}{3(a-x)} \int\limits_0^\infty (a-x)\,\psi(p,\vartheta)\,dp. \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich unter Berücksichtigung von (1), (2) und (3) ohne Schwierigkeiten die folgenden Beziehungen:

$$(9)\qquad \frac{dE}{d\vartheta}\,d\vartheta = \frac{dx}{3(a-x)}\,E,$$

$$(9')\qquad \frac{dE}{d\vartheta}\,d\vartheta = dx\,\frac{\Psi(\vartheta)}{3},$$

$$(9'')\qquad \frac{d}{d\vartheta}\,[(a-x)\,\Psi(\vartheta)]\,d\vartheta = \frac{dx}{3(a-x)}\,[(a-x)\,\Psi(\vartheta)].$$

Wie man aus (9') ersieht, hat sich die Energie der Gesamtstrahlung um den Betrag $dx\left(\Psi(\vartheta)/3\right)$ vergrössert. Dieser Zuwachs setzt eine Arbeitsleistung während der Verschiebung voraus. Diese Arbeitsleistung rührt offenbar davon her, dass infolge unbekannter Vorgänge, welche im Wesen des die Strahlung fortleitenden Mittels liegen, innere Gegenkräfte gegen die Verschiebung geweckt wurden, die als Strahlungsdruck aufgefasst werden können. Wie Gleichung (9') zeigt, ist dieser Strahlungsdruck gleich einem Drittel der herrschenden Energiedichte der Gesamtstrahlung.

Somit ist das Gesetz von Bartoli-Boltzmann für die Grösse des Strahlungsdruckes eine Folgerung aus der Wien'schen Art der Anwendung des Doppler'schen Principes auf die Strahlungsvorgänge bei der Verschiebung.

Es soll nunmehr der Temperaturbegriff ähnlich wie bei Larmor mittels einer aus dem zweiten Hauptsatze geschöpften Folgerung mathematisch festgelegt werden, auf welche bereits Wien in der zweitgenannten Arbeit hingewiesen hat.

Man betrachte einen Teil eines umkehrbaren Kreisprocesses, bei welchem eine Wärmemenge Q von der Temperatur ϑ' auf ϑ herabsinkt. Dann folgt aus dem zweiten Hauptsatze, dass hierbei der Teil $Q(\vartheta/\vartheta')$ als Wärme von der Temperatur ϑ vorhanden bleibt, während der Rest $Q(\vartheta' - \vartheta/\vartheta')$ sich in Arbeit verwandelt. Wenn man umgekehrt eine Arbeitsmenge A in Wärme von der Temperatur ϑ' verwandelt, so kann hierbei gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge Q von der Temperatur ϑ auf ϑ' gehoben werden; Q ist dann bei umkehrbaren Processen nach obigem durch die Gleichung

$$(A + Q)\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta'} = A$$

gegeben, woraus sich zwischen A, Q, ϑ und ϑ' die Beziehung

$$A = Q\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta} \tag{10}$$

ergiebt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass A und Q in denselben Maasseinheiten, also in mechanischem oder in calorischem Maasse gemessen sind. Dieser Satz lässt sich auf die hier auftretenden Verhältnisse anwenden, wenn man berücksichtigt, dass bei der Verschiebung um dx eine Arbeitsmenge dE in Wärmeenergie verwandelt und gleichzeitig eine vorhandene

Wärmeenergie E von der Temperatur ϑ auf $\vartheta + d\vartheta$ gehoben wurde, wobei der Vorgang selbst umkehrbar ist. Wenn man also in (10) für A gemäss (9) zuerst

$$\frac{dE}{d\vartheta}\,d\vartheta$$

und dann nach (9″)

$$\frac{dx}{3(a-x)}(a-x)\,\Psi(\vartheta),$$

ferner für Q die Grösse E und endlich für $\vartheta' - \vartheta$ die Temperaturerhöhung $d\vartheta$ setzt, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\text{(11)}\qquad \frac{d}{d\vartheta}\left[(a-x)\,\Psi(\vartheta)\right]d\vartheta = \left[(a-x)\,\Psi(\vartheta)\right]\frac{d\vartheta}{\vartheta},$$

$$\text{(12)}\qquad \frac{dx}{3(a-x)}\left[(a-x)\,\Psi(\vartheta)\right] = \left[(a-x)\,\Psi(\vartheta)\right]\frac{d\vartheta}{\vartheta}.$$

Aus (12) folgt zunächst

$$\text{(13)}\qquad (a-x) = a\,\frac{\vartheta_0^3}{\vartheta^3},$$

ferner aus (11)

$$\text{(14)}\qquad (a-x)\,\Psi(\vartheta) = \frac{a}{\vartheta_0}\,\Psi(\vartheta_0)\,\vartheta,$$

oder wegen (13)

$$\text{(15)}\qquad \Psi(\vartheta) = \Psi(\vartheta_0)\frac{\vartheta^4}{\vartheta_0^4} = C\,\vartheta^4.$$

Diese Gleichung stellt das von Boltzmann und W. Wien sowie jüngst von Larmor theoretisch begründete Stefan'sche Gesetz der Energiedichte bei der schwarzen Strahlung dar.

Schliesslich sei noch auf eine Gleichung hingewiesen, welche durch Einführung von E an Stelle von $(a-x)\,\Psi(\vartheta)$ in (11) gewonnen werden kann und

$$\text{(16)}\qquad E = \frac{E_0}{\vartheta_0}\,\vartheta$$

lautet. Man könnte in Analogie zu den körperlichen Maassen die Grösse E_0/ϑ_0, in gewissem Sinne als die specifische Wärme des Hohlraumes bezeichnen, während die Energiedichte als das Maass innerer Spannkräfte aufzufassen wäre, welche einer Verkleinerung des von der Strahlung eingenommenen Raumes entgegenwirken.

Die vorhergehenden Entwickelungen beruhten auf der Annahme, dass sich die Strahlung des Hohlraumes während des ganzen Verschiebungsvorganges nahezu im Zustande des vollkommenen Gleichgewichtes befindet, also nur solche Energie aufnimmt oder abgiebt, welche infolge der inneren Spannkräfte

in Strahlungsenergie umgesetzt wird oder als Arbeit derselben zum Vorschein kommt; das Kennzeichen dieser Energieänderungen besteht nach dem Angeführten darin, dass diese Umsetzungen umkehrbar sind. Diese Voraussetzung gilt nicht mehr, wenn ein Teil der Strahlungsenergie zur Erwärmung der strahlenden Fläche verwendet wird, da dieser Vorgang nicht mehr umkehrbar wäre. Dies muss aber immer eintreten, da der Hohlraum mit ihr in Berührung steht. Aus diesem Grunde wurde angenommen, dass der Wärmeinhalt der strahlenden Fläche sehr klein gegen jenen des Hohlraumes ist. Man kann nun den Energieverlust des Hohlraumes dadurch vermeiden, dass man der strahlenden Fläche während der Verschiebung gerade so viel Wärme von der entsprechenden Temperatur von aussen zuführt, als nötig ist, um in jedem Augenblicke Temperaturgleichgewicht zwischen ihr und dem Hohlraume herzustellen. Dann wird die oben zu Grunde gelegte Voraussetzung immer gültig bleiben, da die auf die Fläche fallende Energiemenge dem Hohlraume wieder vollkommen durch die Strahlung derselben ersetzt wird. Nur darf man jetzt diese zugeführte Wärme nicht in den umkehrbaren Kreisprocess mit einbeziehen; dies ist aber auch gar nicht nötig, da es sich bei den ganzen Betrachtungen nur um die Energieverhältnisse der im Hohlraume enthaltenen Strahlung handelt, ohne dass irgend eine Beziehung zu dem Wärmeinhalt der bewegten Fläche in die Untersuchungen eingeführt wurde.

Aus (6′) ergiebt sich nach Unterdrückung von dp eine Gleichung für die Energie der den Werten p, ϑ zugehörigen Teilstrahlung in der Gestalt:

$$(17) \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta}[(a-x)\psi(p,\vartheta)]\,d\vartheta = -\frac{d\,x}{3(a-x)}\frac{\partial}{\partial p}[(a-x)\psi(p,\vartheta)]\,p,$$

wenn man berücksichtigt, dass innerhalb derselben Intensitätscurve $a - x$ von p unabhängig ist; hierbei bezieht sich die Temperatur ϑ nur auf die Gesamtstrahlung und hat auch zunächst nur für sie die früher angenommene Bedeutung, sie ist also in dieser Gleichung als ein Parameter aufzufassen, welcher in der Intensitätscurve auftritt. Diese Gleichung kann unter Beachtung von (13) auch in folgender Gestalt geschrieben werden:

$$(17') \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta}[(a-x)\psi(p,\vartheta)] = -\frac{\partial}{\partial p}[(a-x)\psi(p,\vartheta)]\frac{p}{\vartheta};$$

sie besitzt als Lösung jede Function von der Form

$$(a - x)\,\psi(p, \vartheta) = \Phi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right),$$

wobei

$$\Phi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)$$

an die Bedingung gebunden ist, für den Argumentswert $p / \vartheta = \infty$ zu verschwinden und für keinen endlichen Betrag desselben Null oder unendlich zu werden; b stellt hierbei eine Constante dar. Da nach (13) $a - x = C / \vartheta^3$ ist, muss $\psi(p, \vartheta)$ aus diesem Grunde die Gestalt

$$C p^3 \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)$$

besitzen, sodass sich für die Energiedichte der Einzelstrahlung die Gleichung

$$\psi(p, \vartheta)\, d p = C p^3 \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right) d p \tag{18}$$

ergiebt, wobei C eine zweite Constante bedeutet. Setzt man $p = \frac{1}{\lambda}$, so erhält man, abgesehen von dem Vorzeichen, den bekannten allgemeinsten Ausdruck für die Energiedichte der einzelnen Teilstrahlungen, welcher dem Stefan'schen Strahlungsgesetze genügt.

Wie man sieht, geben die bisherigen Untersuchungen keinen Aufschluss über die Function

$$\Phi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right) \quad \text{bez.} \quad \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right).$$

Der Grund ist naheliegend und beruht auf folgendem Umstande. Der Kirchhoff'sche Satz sagt, dass bei jedem Körper das Verhältnis zwischen der Emissionsfunction s_i und der Absorptionsfunction α_i stets durch eine und dieselbe Function $\varepsilon_{p\,\vartheta}$ der Wellenlängen und der Temperatur gegeben ist. Diese Untersuchungen waren nun von jeder Aussage über die Form der Emissionsfunction vollkommen frei und würden für jede Gestalt derselben gelten. Es ist klar, dass sich infolge dessen auch aus diesen Betrachtungen kein weiteres Ergebnis als eine partielle Differentialgleichung ableiten lässt, welche auf sonst willkürliche Functionen führt, die nur einer bestimmten, offenbar durch die besondere Form der Strahlung bedingten Beschränkung unterliegen.

Aus Gleichung (18) lässt sich das Verschiebungsgesetz von Wien ableiten, welches die Beziehung zwischen der Schwingungszahl p_m des Intensitätsmaximums und der herrschenden Temperatur ϑ angiebt. Um das Maximum von $\psi(p, \vartheta)$ zu berechnen, hat man $\partial \psi(p, \vartheta) / \partial p = 0$ zu setzen und hieraus p zu berechnen; führt man die Differentiation aus, so erhält man

$$3\, C p^2 \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right) + C p^3 \frac{b}{\vartheta} \frac{\partial \varphi\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)}{\theta\left(b \frac{p}{\vartheta}\right)} = 0,$$

oder

$$\varphi(u) + \frac{u}{3} \frac{\partial \varphi(u)}{\partial u} = 0,$$

wobei der Einfachheit wegen

$$b \frac{p}{\vartheta} = u$$

gesetzt wurde. Diese Gleichung liefert stets den zu dem Intensitätsmaximum gehörigen Wert von p_m in der Form

$$b \frac{p_m}{\vartheta} = u_m;$$

man ersieht hieraus, dass sich für jede Temperatur ϑ ein zugehöriges p_m ergeben wird, welches der Beziehung

$$\frac{p_m}{\vartheta} = \frac{u_m}{b} = \text{const.} \tag{19}$$

genügt. Die Function $\varphi(u)$ unterliegt hier der weiteren Beschränkung, dass der Argumentswert u aus der eben entwickelten Gleichung eindeutig bestimmbar ist.

Die bisherigen Untersuchungen beruhten wesentlich auf der Boltzmann'schen Annahme, dass sich die Gesamtstrahlung in drei senkrecht zu einander verlaufende Strömungscomponenten zerlegen lässt, welche gleiche Grösse besitzen; sie hat ihr Analogon in einem zur Ableitung der Geschwindigkeiten der Gasmolecüle verwendeten Gedanken, wonach die Bewegung der in einem Parallepiped enthaltenen Molecüle so aufgefasst werden kann, als bewege sich je ein Drittel derselben in je einer Axenrichtung dieses Raumes. Wäre nun eine bestimmte Strahlungsrichtung vor der anderen bevorzugt (ein Fall, der immerhin bei gewissen Strahlungsformen, sowie bei Annahme eines doppelbrechenden Mittels möglich

wäre), so würden sich andere Gesetze sowohl für den Strahlungsdruck, als auch für die Abhängigkeit der Energiedichte der Gesamtstrahlung von der Temperatur ergeben.

Es soll nun untersucht werden, welche Folgerungen sich ergeben würden, wenn die Aenderung der Schwingungszahlen durch die Verschiebung eine andere als die früher vorausgesetzte ist. Es werde z. B.

$$(5') \qquad p' = p\left(1 + m\frac{v}{c}\right)^{2n} = p\,e^{m\frac{dx}{a-x}} = p\left(1 + m\frac{dx}{a-x}\right)$$

gesetzt, wo m eine Constante bedeutet. Dann ergiebt sich durch Betrachtungen, welche mit den vorhergehenden vollkommen gleichartig sind, dass Gleichung (6') die Form

$$(6'') \quad \begin{cases} [(a-x)\,\psi(p,\vartheta)]_{p,\vartheta+d\vartheta}\,dp \\ \quad = (a-x)\,\psi\left(p\left[1 - m\dfrac{dx}{3(a-x)}\right],\,\vartheta\right)dp \end{cases}$$

annimmt. Durch Einführung in das Integral für die Gesamtenergie erhält man statt (8) den Ausdruck

$$(8') \quad \begin{cases} E + \dfrac{dE}{d\vartheta}\,d\vartheta = E + m\,\dfrac{dx}{3(a-x)}\displaystyle\int_0^\infty (a-x)\,\psi(p,\vartheta)\,dp \\ \quad = E + dx\,.\,m\,\dfrac{\Psi(\vartheta)}{3}, \end{cases}$$

ein Ergebnis, welches sagt, dass jetzt der Strahlungsdruck das $m/3$ fache der Energiedichte der Gesamtstrahlung beträgt. Ferner würde man erhalten

$$(13') \qquad (a - x) = a\,\frac{\vartheta_0^{\,3/m}}{\vartheta^{3/m}},$$

weiter

$$(16') \qquad E = \frac{E_0}{\vartheta_0}\,\vartheta,$$

und daher

$$(15') \qquad \Psi(\vartheta) = \Psi(\vartheta_0)\frac{\vartheta^{3/m+1}}{\vartheta_0^{\,3/m+1}} = C\,\vartheta^{3/m+1}.$$

Diese Gleichungen sollen benutzt werden, um die Möglichkeit einer Verschiedenheit von m zu untersuchen. Man denke sich die eine Grundfläche des Cylinders aus einem vollkommen absorbirenden, die andere aus einem spiegelnden Körper bestehend und die Aenderungen von p gemäss den

obigen Beziehungen durch m und n festgelegt. Man verschiebe zuerst die absorbirende Fläche von den Anfangswerten a und ϑ_0 bis zu den Endwerten $a - x$ und ϑ und bestimme die Verschiebungsarbeit

$$\int\limits_a^{a-x} d\,x \frac{m}{3} \psi(\vartheta) = \int\limits_a^{a-x} \frac{m\,d\,x}{3\,(a-x)} (a-x)\,\psi(\vartheta)$$

$$= \int\limits_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{E_0}{\vartheta_0}\,d\,\vartheta = \frac{E_0}{\vartheta_0}(\vartheta - \vartheta_0)\,,$$

sowie die Energiedichte $\Psi'(\vartheta) = C'\,\vartheta^{3/m+1}$. In einem zweiten vollkommen gleichen Cylinder verschiebe man die spiegelnde Fläche von denselben Anfangswerten auf die Endwerte $a - x'$ und ϑ, wobei jetzt $a - x'$ eine andere Grösse als bei dem ersten Cylinder besitzen wird, ϑ jedoch denselben Wert haben soll. Für die Energieänderung erhält man wieder $E_0/\vartheta_0\,(\vartheta - \vartheta_0)$, für die Energiedichte aber $\Psi''(\vartheta) = C'\,\vartheta^{3/n+1}$. Man hätte also in diesem Falle in zwei aus denselben Stoffen bestehenden Cylindern zwei Strahlungsenergien, welche die gleiche Grösse $(E_0/\vartheta_0)\,\vartheta$ und dieselbe Temperatur ϑ besässen, jedoch einen verschiedenen Rauminhalt einnähmen. Da der Rauminhalt $a - x = E/\Psi(\vartheta)$ ist, so ergäbe sich, dass die Energiedichte $\Psi(\vartheta)$ nicht mehr eindeutig durch die Temperatur bestimmt wäre, sondern dass man den Weg wissen müsste, auf welchem die betreffende Temperaturerhöhung der Strahlung erzielt wurde. Noch verwickelter würde sich die Sache gestalten, wenn man statt der spiegelnden Wand eine aus einem beliebigen Körper gebildete Fläche annähme. Dann müsste man den absorbirten und den zurückgeworfenen Anteil mit den ihnen zukommenden Constanten m und n getrennt betrachten. Die Untersuchungen böten wohl keine besonderen Schwierigkeiten, es würde sich aber daraus ergeben, dass man entweder, falls die Energiedichte eindeutig durch die Temperatur bestimmt sein soll, $m = n$ zu setzen hat, oder aber überhaupt nicht von einer bestimmten Energiedichte bei einer gegebenen Temperatur sprechen könnte, da sie nicht nur von dem Stoffe der beiden Flächen, sondern auch von der Art und Weise abhängig wäre,

wie man die Temperaturerhöhung von ϑ_0 auf ϑ bewerkstelligt hat. Die Unbestimmtheit dieses Begriffes würde nicht so sehr darin bestehen, dass er bei verschiedenen Strahlungsbedingungen durch verschiedene Functionen der Temperatur dargestellt sein könnte, als vielmehr darin, dass seine Form in allen jenen Fällen unbestimmt wäre, wo man die Temperaturerhöhung nicht durch Verschiebung, sondern beispielsweise durch unmittelbare Erwärmung hervorgebracht hätte. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurde bereits früher vorausgesetzt, dass die Constante $m = n = 1$ ist, so wie sie sich aus der Betrachtung des bei einem schwarzen Körper auftretenden Vorganges ergiebt, und dass man demnach bei der Beeinflussung der Strahlung durch die Verschiebung keinen Unterschied zwischen absorbirten und zurückgeworfenen Strahlen zu machen hat, insofern es sich um einen geschlossenen Raum handelt.

Die vorhergehenden Entwickelungen bezogen sich auf eine in einem geschlossenen Raume befindliche Strahlung, bez. nach dem Wien'schen Satze auf die Strahlung des schwarzen Körpers. Die in der Natur vorkommende Strahlung, so wie sie in der Regel auch bei den Versuchen auftritt, unterscheidet sich von dieser dadurch, dass sie fortwährend Wärme in den Raum hinausträgt, während der strahlende Körper andererseits Energie durch die Strahlung der Umgebung empfängt. Man hat demnach in diesem Falle ausser den abgegebenen und empfangenen Energien noch deren Temperaturen in die Untersuchungen einzuführen, sodass sich auf dem hier eingeschlagenen Wege das Gesetz der Abhängigkeit der Energiedichte von der Temperatur nicht mehr gewinnen und auch die Frage nicht entscheiden lässt, inwieweit das Stefan'sche Gesetz auch für die freie Strahlung Geltung besitzt.

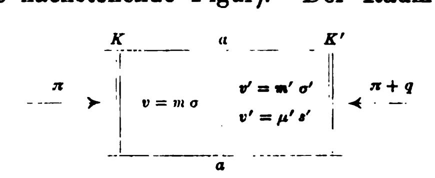
Wien, im April 1902.

(Eingegangen 8. April 1902.)

5. *Das Gesetz der Partialdichtigkeitsänderung eines Lösungsmittels mit der Concentration der Lösung;*
von N. Schiller.[1])

Im vorliegenden werden diejenigen Eigenschaften flüssiger Lösungen untersucht, die sich aus der thermodynamischen Regel ableiten lassen, dergemäss die von einem thermodynamischen System nach aussen geleistete Arbeit bei constanter Temperatur als vollständiges Differential der entsprechenden unabhängigen Variabeln dargestellt werden kann.

Ein zu erwähntem Zweck passendes thermodynamisches System kann man sich auf folgende Weise versinnlichen. Man stelle sich zwei Volumenräume v und v' vor, die mittels einer halbdurchdringlichen Membran voneinander getrennt und mittels zwei beweglicher Kolben K und K' von aussen abgeschlossen sind (vgl. die nachstehende Figur). Der Raum v enthält ein



reines Lösungsmittel; im Raume v' befindet sich eine Lösung. Die Membran $a\,a$ lässt nur das Lösungsmittel durch, und durch passende Verschiebungen der beiden beweglichen Kolben kann die Concentration der Lösung beliebig geändert werden. Ausserdem können die an den beiden Kolben angebrachten äusseren Druckkräfte die Flüssigkeiten in den Volumenräumen v und v' beliebig elastisch zusammendrücken. Wirkt ein Druck π auf jede Flächeneinheit des Kolbens K, so muss der grössere

1) Derselbe Gegenstand wurde schon vom Verfasser in den §§ 1 und 4 seiner Abhandlung „*Zur Thermodynamik ungesättigter Lösungen*" (Archives Néerlandaises (2) 4. p. 497. 1901) zum Teil behandelt. Die dort besprochenen Resultate werden an dieser Stelle noch weiter bearbeitet.

Druck $\pi + q$ auf jede Flächeneinheit des anderen Kolbens K' wirken, damit das Gleichgewicht erhalten werde, wobei q den der gegebenen Lösung entsprechenden osmotischen Druck bezeichnet. Den Druck π darf aber die Spannung des aus dem reinen Lösungsmittel sich zu entwickelnden Dampfes nicht übertreffen.

Aendern sich die Volumengrössen v und v' um dv und dv', so wird gegen die äusseren Kräfte die Arbeit

$$(1) \qquad dL = \pi\, dv + (\pi + q)\, dv'$$

geleistet, wobei die Zuwächse dv und dv' unabhängig voneinander bleiben. Bezeichnet man durch m die Massenmenge des reinen Lösungsmittels im Raume v und betrachtet man v und v' als Functionen von zwei anderen unabhängigen Variabeln m und π und von der absoluten Temperatur θ, so kommt man zum folgenden Ausdruck für dL:

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} dL = & \left[\pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\pi + q)\frac{\partial v'}{\partial m}\right] dm \\ & + \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + q)\frac{\partial v'}{\partial \pi}\right] d\pi \\ & + \left[\pi \frac{\partial v}{\partial \theta} + (\pi + q)\frac{\partial v'}{\partial \theta}\right] d\theta \end{aligned} \right.$$

und da für den Fall, wo $d\theta = 0$ ist, der Ausdruck (2) ein vollständiges Differential darstellen muss, so ist:

$$(3) \qquad \frac{\partial}{\partial \pi}\left[\pi \frac{\partial v}{\partial m} + (\pi + q)\frac{\partial v'}{\partial m}\right] = \frac{\partial}{\partial m}\left[\pi \frac{\partial v}{\partial \pi} + (\pi + q)\frac{\partial v'}{\partial \pi}\right],$$

woraus folgt:

$$(4) \qquad \frac{\partial v}{\partial m} + \left(1 + \frac{\partial q}{\partial \pi}\right)\frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m}\frac{\partial v'}{\partial \pi}.$$

Man bezeichne durch σ das specifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck π, durch σ' das partiale specifische Volumen desselben Lösungsmittels, während es als Bestandteil der Lösung unter dem Druck $\pi + q$ auftritt, durch s' das partiale specifische Volumen des in der Lösung aufgelösten Stoffs, durch μ' die unverändert bleibende Massenmenge des letzteren, durch m' die Massenmenge des im Raume v' sich befindenden Lösungsmittels, durch ζ die Concentration der Lösung. Dann hat man:

(5) $$v = m\sigma, \qquad v' = m'\sigma' = \mu' s',$$

(6) $$\zeta = \frac{\mu'}{m'} = \frac{\sigma'}{s'}, \quad q = q(s'\theta),$$

(7) $$dm + dm' = 0, \; d\mu' = 0, \; \frac{\partial \zeta}{\partial m} = -\frac{\partial \zeta}{\partial m'} = -\frac{\zeta}{m'}$$

und ausserdem:

(8) $$\begin{cases} \dfrac{\partial q}{\partial \pi} = \dfrac{\partial q}{\partial s'}\dfrac{\partial s'}{\partial \pi}, & \dfrac{\partial q}{\partial m} = \dfrac{\partial q}{\partial s'}\dfrac{\partial s'}{\partial m}, \\ \dfrac{\partial v'}{\partial m} = \mu' \dfrac{\partial s'}{\partial m}, & \dfrac{\partial v'}{\partial \pi} = \mu' \dfrac{\partial s'}{\partial \pi}, \end{cases}$$

woraus folgt:

(9) $$\frac{\partial q}{\partial \pi}\frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial q}{\partial m}\frac{\partial v'}{\partial \pi'},$$

sodass die Bedingung (4) in

(10) $$\frac{\partial v}{\partial m} + \frac{\partial v'}{\partial m} = 0$$

sich verwandelt. ***Es bleibt also bei der betrachteten Aenderung das Gesamtvolumen $v + v'$ unverändert.*** Beachtet man nun, dass

(11) $$\frac{\partial v}{\partial m} = \sigma, \; \frac{\partial v'}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m}(m'\sigma') = -\sigma' + \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta},$$

so verwandelt man die Gleichung (10) in

(12) $$\sigma - \sigma' + \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = 0,$$

woraus folgt:

(13) $$\sigma' = \sigma(1 + \lambda\zeta),$$

unabhängig davon, nach welchem Gesetze die Flüssigkeiten sich elastisch zusammendrücken lassen und welche Beziehung zwischen q und s' etwa bestehen möge. Es ist aber zu beachten, dass λ für verschiedene Werte von π und θ auch verschieden ausfallen kann.

Bezeichnet man durch k und k' beziehungsweise die Elasticitätscoefficienten des reinen Lösungsmittels und der Lösung und setzt man voraus, dass

(14) $$\begin{cases} v = m\sigma = v_0\left(1 - \dfrac{\pi - p_0}{k}\right), \\ v' = m'\sigma' = \mu' s' = v_0'\left(1 - \dfrac{\pi + q - p_0}{k'}\right), \end{cases}$$

wobei

$$v_0 = m\sigma_0, \quad v_0' = \mu' s_0' = m'\sigma_0',$$

so erhält man, indem man nur die ersten Potenzen von $1/k$ und $1/k'$ beibehält:

$$(15)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \sigma}{\partial \pi} = -\dfrac{\sigma_0}{k}, & \dfrac{\partial \sigma'}{\partial \pi} = -\dfrac{\sigma_0'}{k'}\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial s'}\dfrac{\partial s'}{\partial \pi}\right) = -\dfrac{\sigma_0'}{k'}, \\ & \dfrac{\partial s'}{\partial \pi} = -\dfrac{s_0'}{k'}\left(1 + \dfrac{\partial q}{\partial s'}\dfrac{\partial s'}{\partial \pi}\right) = -\dfrac{s_0'}{k'}. \end{cases}$$

Differenzirt man die Gleichung (12) nach π, so ergiebt sich infolge der Formeln (15):

$$(16)\qquad -\frac{\sigma_0}{k} + \frac{\sigma_0'}{k'} - \zeta\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\sigma_0'}{k'}\right) = 0,$$

woraus folgt:

$$(17)\qquad \frac{\sigma_0'}{k'} = \frac{\sigma_0}{k}(1 + \varrho\,\zeta),$$

wobei ϱ unabhängig von ζ und von π bleibt

Man kommt weiter zur Beziehung zwischen λ und π, indem man die Gleichung (13) nach π differenzirt und die Formeln (14) bis (17) berücksichtigt. Man erhält auf diese Weise:

$$-\frac{\sigma_0'}{k'} = \sigma\,\zeta\frac{\partial \lambda}{\partial \pi} - \frac{\sigma_0}{k}(1 + \lambda\,\zeta)$$

und nach dem nochmaligen Differenziren nach ζ:

$$-\frac{\sigma_0}{k}\varrho = \sigma_0\left(1 - \frac{\pi - p_0}{k}\right)\frac{\partial \lambda}{\partial \pi} - \frac{\sigma_0}{k}\lambda,$$

woraus folgt:

$$(18)\qquad \lambda - \varrho = \frac{\text{Const.}}{1 - \dfrac{\pi - p_0}{k}}.$$

Bezeichnet man durch λ_0 den Wert von λ für den Fall, wo $\pi = p_0$, so kann man (18) in der Form schreiben:

$$(19)\qquad \lambda - \varrho = \frac{\lambda_0 - \varrho}{1 - \dfrac{\pi - p_0}{k}},$$

und man erhält schliesslich:

$$(20)\qquad \lambda = \frac{\lambda_0 - \dfrac{\pi - p_0}{k}\varrho}{1 - \dfrac{\pi - p_0}{k}} = \lambda_0 + (\lambda_0 - \varrho)\frac{\pi - p_0}{k},$$

sodass die Formel (13) sich folgenderweise schreiben lässt:

$$(21)\quad \begin{cases} \sigma'_{\pi+q} = \sigma_0\left(1 - \frac{\pi - p_0}{k}\right)\left(1 + \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - p_0}{k}\varrho}{1 - \frac{\pi - p_0}{k}}\zeta\right), \\ \quad = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - p_0)(1 + \varrho\zeta). \end{cases}$$

Bezeichnet man durch σ'_π und $\sigma_{\pi-q}$ die den Drucken π und $\pi - q$ entsprechenden Werte von σ' und σ, so muss man nach der Formel (13)

$$(22)\qquad \sigma'_\pi = \sigma_{\pi-q}(1 + \lambda_{\pi-q}\zeta)$$

haben, wobei der Formel (21) gemäss

$$\lambda_{\pi-q} = \frac{\lambda_0 - \frac{\pi - q - p_0}{k}\varrho}{1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}}.$$

Demzufolge hat man:

$$(23)\qquad \sigma'_\pi = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - q - p_0)(1 + \varrho\zeta).$$

Nun wollen wir den Fall ins Auge fassen, wo zwei Flüssigkeiten ineinander aufgelöst werden können und zwar so, dass die beiden Bestandteile der dadurch entstandenen Lösung entweder in allen beliebigen Massenverhältnissen sich miteinander vermischen oder dass sie bei einer gewissen Concentration die gesättigte Lösung bilden können. Es sei also vorausgesetzt, dass der in obigen Rechnungen durch die Grössen s' und μ' charakterisirte Bestandteil in reinem Zustand als Flüssigkeit vom specifischen Volumen s unter dem Druck π auftreten kann. Das umkehrbare Eindringen der Flüssigkeit s in die Lösung kann man sich auf dieselbe Weise versinnlichen, wie das oben schon besprochene Eindringen der Flüssigkeit σ. Der Volumenraum v sei mit der Menge μ der Flüssigkeit s gefüllt; die unbewegliche Membran aa sei nur für diese Flüssigkeit durchdringlich, und der Volumenraum v' sei wie früher mit der Mischung aus den beiden Flüssigkeiten s' und σ' gefüllt. Wirkt nun ein Druck π auf jede Flächeneinheit des den Raum v abschliessenden Kolbens K, so muss der Druck $\pi + q_1$

auf jede Flächeneinheit des den Raum v' abschliessenden Kolbens K' angebracht werden, damit das ganze System Gleichgewicht halte, wobei q_1 den osmotischen Druck bezeichnet, den die im Bestandteil s' aufgelöste Flüssigkeit σ' ausübt. Berechnet man nun die bei den unendlich kleinen Aenderungen von v und von v' nach aussen geleistete Arbeit, wählt man π und μ für unabhängige Variabeln, so kommt man leicht zu der der Bedingung (4) ähnlichen Gleichung:

$$(24) \qquad \frac{\partial v}{\partial \mu} + \left(1 + \frac{\partial q_1}{\partial \pi}\right) \frac{\partial v'}{\partial \mu} = \frac{\partial q_1}{\partial \mu} \frac{\partial v'}{\partial \pi},$$

woraus folgt, wie früher:

$$(25) \qquad \frac{\partial v}{\partial \mu} + \frac{\partial v'}{\partial \mu} = 0.$$

Da aber

$$s' = s'_0 - \frac{s'_0}{k'}(\pi - p_0),$$

$$(26) \qquad \frac{\partial v}{\partial \mu} = s \quad \text{und} \quad \frac{\partial v'}{\partial \mu} = - s' + \zeta_1 \frac{\partial s'}{\partial \zeta_1},$$

wobei

$$\zeta_1 = \frac{m'}{\mu'} = \frac{s'}{\sigma'} = \frac{s_0'}{\sigma_0'} = \frac{1}{\zeta},$$

so erhält man aus der Gleichung (25) den dem (13) ähnlichen Ausdruck:

$$(27) \qquad s' = s(1 + l\zeta_1) = \frac{s}{\zeta}(\zeta + l),$$

wobei l nur von π und θ abhängt. Ausserdem erhält man, wie in der Formel (17):

$$(28) \qquad \frac{s'_0}{k'} = \frac{s_0}{k_1}(1 + r\zeta_1) = \frac{s_0}{\zeta k_1}(\zeta + r),$$

wobei k_1 den Elasticitätscoefficienten der Flüssigkeit s bezeichnet und r nur von θ abhängt. Bezeichnet man schliesslich durch l_0 den dem Fall $\pi = p_0$ entsprechenden Wert von l, so hat man, wie in (20):

$$(29) \qquad l = \frac{l_0 - \frac{\pi - p_0}{k_1} r}{1 - \frac{\pi - p_0}{k_1}} = l_0 + (l_0 - r)\frac{\pi - p_0}{k_1}.$$

Demzufolge kommt man zu den folgenden Formeln, die den Ausdrücken (21) und (23) entsprechen:

$$(30)\quad \begin{cases} s'_{\pi+q} = s_0(1 + l_0\zeta_1) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - p_0)(1 + r\zeta_1), \\ s'_\pi \quad = s_0(1 + l_0\zeta_1) - \frac{s_0}{k_1}(\pi - q_1 - p_0)(1 + r\zeta_1). \end{cases}$$

Vergleicht man nun die beiden Ausdrücke (28) und (17), so findet man:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k}\frac{\sigma_0}{\sigma_0'}(1 + \varrho\zeta) = \frac{1}{k_1}\frac{s_0}{\zeta s_0'}(\zeta + r),$$

woraus man erhält, indem man die Beziehung $\zeta s'_0 = \sigma_0$ beachtet:

$$(31)\quad \frac{\sigma_0'}{k'} = \frac{\sigma_0}{k}(1 + \varrho\zeta) = \frac{s_0}{k_1}(\zeta + r),$$

woraus man schliesst, dass

$$(31')\quad \varrho = \frac{s_0}{\sigma_0}\frac{k}{k_1} = \frac{1}{r}$$

und ausserdem:

$$(32)\quad \frac{\sigma_0'}{k'} = \frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1}\zeta, \quad \frac{s_0'}{k'} = \frac{s_0}{k_1} + \frac{\sigma_0}{k}\frac{1}{\zeta}.$$

Vergleicht man weiter die durch die Formel (30) und (23) ausgedrückten Werte von s'_π und σ'_π miteinander, indem man die Formeln (31), (31') und die Bedingung $\zeta s'_\pi = \sigma'_\pi$ berücksichtigt, so erhält man:

$$(33)\quad \begin{cases} s_0(\zeta + l_0) \quad - \frac{s_0}{k_1}(\pi - q_1 - p_0)(\zeta + r) \\ = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - q \quad - p_0)(1 + \varrho\zeta) \end{cases}$$

und folglich:

$$(34)\quad \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) - s_0(\zeta + l_0) = (q_1 - q)\left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1}\zeta\right).$$

Mit Hülfe der eben abgeleiteten Gleichung (34) lassen sich die Constanten λ_0 und l_0 durch die specifischen Volumina σ_0 und s_0 und durch die Maximalwerte von q_1 und q bestimmen. Man betrachte nämlich die Flüssigkeit s als Lösungsstoff und fasse den Fall ins Auge, wo dieselbe durch das Lösungsmittel σ unendlich verdünnt werden kann. In diesem Falle werden die Grössen ζ und q gleich Null. Was aber den

osmotischen Druck q_1 betrifft, so nimmt dann derselbe seinen Maximalwert Q_1 an. Setzt man also in der Gleichung (34)

$$\zeta = 0, \quad q = 0, \quad q_1 = Q_1,$$

so erhält man:

$$l_0 = \frac{\sigma_0}{s_0}\left(1 - \frac{Q_1}{k}\right). \tag{35}$$

Es sei nun Z der dem Sättigungszustand entsprechende Wert der Concentration ζ; Q sei der entsprechende Wert des osmotischen Druckes q. Dann ist q_1 für diesen Fall gleich Null zu setzen. Setzt man also in der Gleichung (34)

$$\zeta = Z, \quad q = Q, \quad q_1 = 0,$$

und berücksichtigt man die Formel (35), so erhält man:

$$\lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0}\left(1 - \frac{Q}{k_1}\right) - \frac{Q + Q_1}{k}\frac{1}{Z}. \tag{36}$$

Kann aber jede von den beiden Flüssigkeiten durch die andere unendlich verdünnt werden, d. h. vermischen sich die beiden Flüssigkeiten in allen beliebigen Massenverhältnissen miteinander, so ist $Z = \infty$ zu setzen, und die Formel (36) verwandelt sich in

$$\lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0}\left(1 - \frac{Q}{k_1}\right). \tag{37}$$

Führt man die erhaltenen Werte (35) und (36) in die Gleichung (34) ein, so erhält man:

$$(q_1 - q)\left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1}\zeta\right) = \frac{\sigma_0}{k}\left(Q - \frac{Q + Q_1}{Z}\zeta\right) - \frac{s_0}{k_1}Q\zeta. \tag{38}$$

Führt man schliesslich dieselben Werte und die Werte von ϱ und r in die Gleichungen (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden flüssigen Bestandteile der Lösung:

$$\left\{\begin{aligned} \sigma_\pi' = \sigma_0\left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}\right) + s_0\left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1}\right)\zeta \\ - \frac{\sigma_0}{k}\frac{Q_1 + Q}{Z}\zeta, \end{aligned}\right. \tag{39}$$

oder indem man (39) beachtet:

$$\sigma_\pi' = \sigma_0\left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k}\right) + s_0\left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1}\right)\zeta \tag{39'}$$

und

$$s_\pi' = s_0\left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1}\right) + \sigma_0\left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k}\right)\frac{1}{\zeta}, \tag{40}$$

oder, indem man (38) beachtet:

$$(40')\quad \begin{cases} s_\pi' = s_0\left(1 - \dfrac{\pi + Q - q - p_0}{k_1}\right) - \dfrac{\sigma_0}{k}\dfrac{Q_1 + Q}{Z} \\ \qquad\qquad + \sigma_0\left(1 - \dfrac{\pi - q - p_0}{k}\right)\dfrac{1}{\zeta}. \end{cases}$$

Es kann auch der Fall auftreten, wo die beiden Flüssigkeiten zwei miteinander unvermischbare gesättigte Lösungen bilden, die nebeneinander unter demselben Druck bestehen können und deren Concentrationen $Z_1 = \sigma_1'/s_1'$ und $Z_2 = \sigma_2'/s_2'$ verschieden sind. Dabei kann jede von den beiden Flüssigkeiten durch die andere auch unendlich verdünnt werden. Ist $Z_1 > Z_2$, so liegen die Werte von ζ zwischen den Grenzen

$$0 \text{ und } Z_2, \quad Z_1 \text{ und } \infty,$$

dementsprechend ändert sich die Grösse von q

$$\text{von } 0 \text{ bis auf } \bar{q} \text{ und von } \bar{q} \text{ bis auf } Q,$$

auch ändert sich die Grösse von q_1

$$\text{von } Q_1 \text{ bis auf } \bar{q}_1 \text{ und von } q_1 \text{ bis auf } 0,$$

σ' ändert sich

$$\text{von } \sigma_0 \text{ bis auf } \sigma_2' \text{ und von } \sigma_1' \text{ bis auf } \infty$$

und s' ändert sich

$$\text{von } \infty \text{ bis auf } s_2' \text{ und von } s_1' \text{ bis auf } s_0.$$

Vergrössert man zum Beispiel die Concentration einer wässerigen Lösung der Carbolsäure durch allmähliche Hinzuführung des reinen Lösungsstoffs, so wächst die Concentration der Lösung zunächst bis auf eine gewisse Grösse Z_2. Bei der weiteren Zuführung der Carbolsäure bleibt aber die Concentration der zuerst gebildeten Lösung unverändert und es scheidet sich allmählich aus der letzteren eine neue Lösung aus von der grösseren Concentration Z_1, bis die sämtliche Menge ersterer Lösung in die Lösung grösserer Concentration sich verwandelt. Die noch weitere Zuführung der Carbolsäure hat nun die Vergrösserung der Concentration von Z_1 bis auf ∞ zur Folge. Da die beiden Concentrationen Z_1 und Z_2 ohne Einwirkung irgend einer äusseren Kraft nebeneinander unvermischt bestehen können, so muss der osmotische Druck $\bar{q}_1$

des Wassers in den beiden gesättigten Lösungen sowohl als auch der osmotische Druck $\bar{q}$ der Carbolsäure derselbe sein.

Setzt man die einander entsprechenden Werte

$$\zeta = 0, \quad q = 0, \quad q_1 = Q_1$$

in die Gleichung (34) ein, so erhält man:

$$(41) \qquad \sigma_0 - s_0 l_0 = Q_1 \frac{\sigma_0}{k}.$$

Für die Grenzwerte aber

$$\zeta = Z_2, \quad q = \bar{q}, \quad q_1 = \bar{q}_1,$$

zu denen die Grössen ζ, q und q_1 von den erstgenannten Werten (41) durch stetige Aenderung gelangen, verwandelt sich die Gleichung (34) in

$$(42) \qquad \sigma_0 (1 + \lambda_0 Z_2) - s_0 (Z_2 + l_0) = (\bar{q}_1 - \bar{q}) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} Z_2 \right).$$

Aus den beiden Gleichungen (41) und (42) berechnet man:

$$(43) \qquad l_0 = \frac{\sigma_0}{s_0} \left(1 - \frac{Q_1}{k} \right),$$

$$(44) \qquad \lambda_0 = \frac{s_0}{\sigma_0} \left(1 + \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}}{k_1} \right) + \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{k} \frac{1}{Z_2}.$$

Demzufolge verwandelt sich die Gleichung (34) in

$$(45) \qquad \begin{cases} (q_1 - q) \left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1} \zeta \right) = \frac{\sigma_0}{k} Q_1 \\ \qquad + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \zeta + \frac{s_0}{k_1} (\bar{q}_1 - \bar{q}) \zeta. \end{cases}$$

Setzt man die Werte von l_0 und λ_0, (43) und (44), in die Gleichungen (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden Bestandteile der betrachteten Lösung zwischen den oben erwähnten Grenzwerten der Concentration 0 und Z_2:

$$(46) \qquad \begin{cases} \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q - (\bar{q}_1 - \bar{q}) - p_0}{k_1} \right) \zeta \\ \qquad + \frac{\sigma_0}{k} \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_2} \zeta, \end{cases}$$

oder, indem man (45) beachtet:

$$(46') \qquad \sigma'_\pi = \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) + s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) \zeta$$

und

$$(47) \qquad s'_\pi = s_0 \left(1 - \frac{\pi - q_1 - p_0}{k_1} \right) + \sigma_0 \left(1 - \frac{\pi + Q_1 - q_1 - p_0}{k} \right) \frac{1}{\zeta},$$

oder, indem man (45) beachtet:

$$(47') \begin{cases} s_\pi' = s_0\left(1 - \frac{\pi - q - (\bar{q}_1 - \bar{q}) - p_0}{k_1}\right) + \frac{\sigma_0}{k}\frac{\bar{q}_1 - \bar{q} - Q_1}{Z_1} \\ \quad + \sigma_0\left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}\right)\frac{1}{\zeta}. \end{cases}$$

Zwischen den anderen durch die Werte $\zeta = Z$ und $\zeta = \infty$ charakterisirten Grenzen werden für die Formeln (30) und (23) schon andere Constanten λ_0' und l_0' geltend. Setzt man nämlich in der Gleichung (34):

$$\zeta = Z_1, \quad q = \bar{q}, \quad q_1 = \bar{q}_1,$$

so erhält man

$$(48) \quad \sigma_0(1 + \lambda_0' Z_1) - s_0(Z_1 + l_0') = (\bar{q}_1 - \bar{q})\left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1}Z_1\right).$$

Setzt man weiter in derselben Gleichung

$$\zeta = \infty, \quad q = Q, \quad q_1 = 0,$$

so erhält man

$$(49) \quad \sigma_0\lambda_0' - s_0 = -Q\frac{s_0}{k_1}.$$

Aus den beiden Gleichungen (48) und (49) berechnet man

$$(50) \quad \lambda_0' = \frac{s_0}{\sigma_0}\left(1 - \frac{Q}{k_1}\right),$$

$$(51) \quad l_0' = \frac{\sigma_0}{s_0}\left(1 - \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}}{k}\right) - \frac{\bar{q}_1 - \bar{q} + Q}{k_1}Z_1,$$

und die Gleichung (34) verwandelt sich in

$$(52) \begin{cases} (q_1 - q)\left(\frac{\sigma_0}{k} + \frac{s_0}{k_1}\zeta\right) = \frac{\sigma_0}{k}(\bar{q}_1 - \bar{q}) \\ \quad + \frac{s_0}{k_1}(\bar{q}_1 - \bar{q} + Q)Z_1 - \frac{s_0}{k_1}Q\zeta. \end{cases}$$

Führt man nun die oben erhaltenen Werte von λ_0' und l_0' statt λ_0 und l_0 in die Formeln (23) und (30) ein, so erhält man folgende Gesetze für die Dichtigkeitsänderung der beiden Bestandteile der betrachteten Lösung zwischen den den Werten $\zeta = \infty$ und $\zeta = Z_1$ entsprechenden Grenzen:

$$(53) \quad \sigma_\pi' = \sigma_0\left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}\right) + s_0\left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1}\right)\zeta,$$

oder, indem man (52) beachtet:

$$(53')\quad \begin{cases} \sigma'_\pi = \sigma_0\left(1 - \dfrac{\pi - q_1 + \bar{q}_1 - \bar{q} - p_0}{k}\right) - \dfrac{s_0}{k_1}(\bar{q}_1 - \bar{q} + Q)Z_1 \\ \quad + s_0\left(1 - \dfrac{\pi - q_1 - p_0}{k_1}\right)\zeta, \end{cases}$$

und

$$(54)\quad \begin{cases} s'_\pi = s_0\left(1 - \dfrac{\pi - q_1 - p_0}{k_1}\right) + \sigma_0\left(1 - \dfrac{\pi - q_1 + \bar{q}_1 - \bar{q} - p_0}{k}\right)\dfrac{1}{\zeta} \\ \quad - \dfrac{s_0}{k_1}(\bar{q}_1 - \bar{q} + Q)\dfrac{Z_1}{\zeta}, \end{cases}$$

oder infolge der Formel (52):

$$(54')\quad s'_\pi = s_0\left(1 - \frac{\pi + Q - q - p_0}{k_1}\right) + \sigma_0\left(1 - \frac{\pi - q - p_0}{k}\right)\frac{1}{\zeta}.$$

Kiew, März 1902.

(Eingegangen 8. April 1902.)

6. *Ueber elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel;*
von W. Nernst und E. H. Riesenfeld.

(Aus den Göttinger Nachrichten, Heft 1, 1901.)

Wenn ein Strom ein *U*-Rohr passirt, das in seinem unteren Ende ein Lösungsmittel (z. B. Phenol) enthalten möge, das beiderseitig mit einem zweiten Lösungsmittel (z. B. Wasser) überschichtet ist, so werden infolge der Wanderung der in beiden Lösungsmitteln gelösten Stoffe elektrolytische Erscheinungen auftreten müssen, die im Nachfolgenden behandelt werden sollen.

Abgesehen von den Concentrationsänderungen in der Nähe der Elektroden, werden, wie von vornherein klar ist, diese Erscheinungen lediglich an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel auftreten können. Im Innern derselben kann durch die Ionenwanderung keine Aenderung erfolgen, weil in jedem Moment ebensoviel Ionen in ein Querschnittselement hineinwandern, wie aus demselben austreten. Und zwar beträgt diese Menge für das eine Lösungsmittel (z. B. Wasser) n_1 Kationen und $(1 - n_1)$ Anionen, wenn wir während einer gewissen Zeit $1 F = 96540$ Coul. durch das *U*-Rohr uns geschickt denken und unter n_1 die Ueberführungszahl verstehen. Für das andere Lösungsmittel seien n_2 und $(1 - n_2)$ die entsprechenden Grössen. Wenn wir den Strom durch das *U*-Rohr (vgl. Fig. 1) uns von links nach rechts fliessend denken, so werden zur linken Grenzfläche $n_1 - n_2$ Kationen hinzugeführt und gleichzeitig $(1 - n_1) - (1 - n_2)$ Anionen hinweggeführt

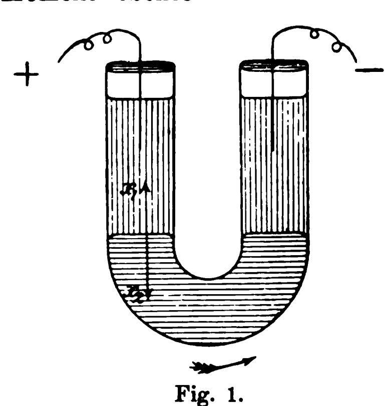


Fig. 1.

werden; mit anderen Worten, es gelangen an der Trennungsfläche $n_1 - n_2$ Grammäquivalente des Elektrolyten zur Abscheidung. An der rechten Trennungsfläche haben wir die gleichen Vorgänge, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, sodass sich also das einfache Endresultat ergiebt, dass pro F $(n_1 - n_2)$ Grammäquivalente des Elektrolyten von der rechten zur linken Trennungsfläche, d. h. dem Strome entgegen, transportirt werden.

Während also an der Unstetigkeitsfläche, die durch die Berührung metallischer Elektroden und Elektrolyt gebildet wird, neben dem durch die Ionenwanderung bedingten Transport des Elektrolyten eine Abscheidung der Ionen (nach Faraday's Gesetz) stattfindet, ist an der durch die Berührung zweier Lösungsmittel gebildeten Trennungsfläche lediglich ein Transport des Elektrolyten, keine Ionenabscheidung, zu erwarten. Dabei ist es gleichgültig, ob die beiden Lösungsmittel eine völlige oder nur beschränkte gegenseitige Löslichkeit zeigen.

Bei der weiteren Behandlung dieses Phänomens ist zu beachten, dass die an solchen Trennungsflächen entstandenen Mengen des Elektrolyten nach beiden Seiten hin in die Lösungsmittel hineindiffundiren werden. Wir wollen uns im Folgenden der Einfachheit wegen die Trennungsflächen als mathematisch scharf vorstellen, wie es ja annähernd bei beschränkt sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten in der That der Fall ist.

Bezeichnen wir die Stromintensität mit i, den Querschnitt des Diffusionsgefässes mit q, die Diffusionscoefficienten des Elektrolyten in den beiden Lösungsmitteln mit D_1 und D_2, seine Concentration entsprechend mit c_1 und c_2, und stellen x_1 und x_2 die Entfernungen von der Trennungsfläche in beiden Lösungsmitteln dar, so finden wir nach dem oben Gesagten

$$(1)\quad \begin{cases} i(n_1 - n_2) F = -q\left[D_1 \left(\dfrac{\partial c_1}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} + D_2 \left(\dfrac{\partial c_2}{\partial x_2}\right)_{x_2=0}\right] \\ \qquad = q\left[(m_1)_{x_1=0} + (m_2)_{x_2=0}\right], \end{cases}$$

wobei

$$(2)\qquad m_1 = -D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x_1}, \quad m_2 = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x_2}$$

die durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit hindurchdiffundirenden Mengen sind.

Als Grenzbedingungen kommen hinzu:

(3) $$\frac{\partial c_1}{\partial x_1} = 0 \text{ für } x_1 = \infty, \quad \frac{\partial c_2}{\partial x_2} = 0 \text{ für } x_2 = \infty,$$

weil während der kurzen Zeit der Versuchsdauer der Diffusionsvorgang in grösserer Entfernung von der Trennungsfläche unmerklich wird.

An der Trennungsfläche selbst stellt sich in jedem Augenblicke das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Concentrationen c_1 und c_2 her. Bezeichnen wir diese Concentrationen an der Grenze $x_1 = 0$ und $x_2 = 0$ mit $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$, so haben wir

(4) $$\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = k,$$

wenn k den Teilungscoefficienten bedeutet. Ist k von der Concentration unabhängig, so liegt von vornherein die Vermutung nahe, dass die nach beiden Seiten hin diffundirenden Mengen ebenfalls in einem constanten Verhältnis stehen werden. Beschränken wir uns auf den Fall, dass der Strom i während des Versuches constant erhalten wird, so würde nach (1) die Summe jener Mengen ebenfalls constant sein. Dann müssten die fortdiffundirenden Mengen auch einzeln constant sein, d. h. wir hätten

(5) $$(m_1)_{x_1=0} = \bar{m}_1, \quad (m_2)_{x_2=0} = \bar{m}_2,$$

worin $\bar{m}_1$ und $\bar{m}_2$ keine Zeitfunctionen sein würden, da Summe und Verhältnis constant bleiben.

Die mathematische Behandlung des obigen Problems wird unter der angegebenen Voraussetung, die sich in der That nachträglich als völlig statthaft herausstellen wird, relativ einfach, worauf uns Hr. Privatdocent Dr. Zermelo freundlichst aufmerksam machte; hierfür, wie für seine bereitwillige Unterstützung in der weiteren mathematischen Behandlung des Problems sind wir ihm zu grossem Danke verpflichtet.

Für den Diffusionsverlauf in einem Lösungsmittel haben wir nunmehr folgende Gleichungen. Die bekannte Theorie der Diffusion (Gesetz von Fick) liefert

(6) $$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1^2}$$

oder nach x_1 differenzirt

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1 \partial t} = D_1 \frac{\partial^3 c_1}{\partial x_1^3}.$$

Setzen wir nach (2)

$$-D_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} = m_1,$$

so wird

(7) $$\frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x_1^2}$$

mit den oben erläuterten Grenzbedingungen

(5) für $x_1 = 0$ wird $m_1 = \bar{m}_1 = \text{const.}$,

(3) für $x_1 = \infty$ wird $m_1 = 0$.

Das gesuchte Integral lautet nun

(8) $$m_1 = \frac{\bar{m}_1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\xi_1}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = \bar{m}_1 J(\xi_1),$$

falls $J(\xi_1)$ das sogenannte Wahrscheinlichkeitsintegral bedeutet, wobei

(9) $$\xi_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}$$

ist. Durch Differentiation überzeugt man sich leicht, dass obiges Integral der partiellen Differentialgleichung (7) genügt.[1]

Wenn die Concentration bei Beginn des Stromdurchganges, also für $t = 0$, c_1^0 war, und daher für $x_1 = \infty$ seinen Wert c_1^0 beibehalten hat, so wird

(10) $$c_1 - c_1^0 = \frac{1}{D_1} \int\limits_{x_1}^{\infty} m_1 \, dx_1,$$

wie sich sofort durch Integration von (2) ergiebt. Unter Berücksichtigung von (8) und (9) folgt

$$c_1 - c_1^0 = \frac{\bar{m}_1}{D_1} \int\limits_{x_1}^{\infty} J(\xi_1)\, dx_1 = 2\,\bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}} \int\limits_{\xi_1}^{\infty} J(\xi_1)\, d\xi_1$$

oder, wenn wir

$$\int\limits_{\xi_1}^{\infty} J(\xi_1)\, d\xi_1 = F(\xi_1)$$

setzen, so ergiebt sich

(11) $$c_1 - c_1^0 = 2\,\bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{D_1}}\, F\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}\right).$$

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Theorie der Wärme p. 22. 1894.

Nun ist

(12) $$F(\xi_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{-\xi_1^2} - \xi J(\xi_1);$$

denn durch Differentiation erhält man in der That

$$F'(\xi_1) = - J(\xi_1);$$

und ausserdem ist $F(\infty) = 0$.

Unsere Gleichung (11) giebt also den gesamten Concentrationsverlauf im Lösungsmittel 1.

Von besonderem Interesse ist jedoch die Concentration $\bar{c}_1$ an der Trennungsfläche. Aus (9) folgt, dass für $x_1 = 0$ auch $\xi_1 = 0$ wird, und nach (12) ist

$$F(0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

woraus sich ergiebt, dass für $x_1 = 0$ Gleichung (11) übergeht in

(13a) $$\bar{c}_1 - c_1^0 = \bar{m}_1 \sqrt{\frac{t}{\pi D_1}};$$

für das zweite Lösungsmittel folgt analog

(13b) $$\bar{c}_2 - c_2^0 = \bar{m}_2 \sqrt{\frac{t}{\pi D_2}}.$$

Der Verteilungssatz giebt uns nach (4) die Beziehung

$$\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \frac{c_1^0}{c_2^0} = k,$$

also ist auch

$$\frac{\bar{c}_1 - c_1^0}{\bar{c}_2 - c_2^0} = k.$$

Dividirt man (13a) und (13b), so folgt schliesslich

(14) $$\frac{\bar{m}_1}{\bar{m}_2} = k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}};$$

d. h. der Elektrolyt diffundirt in die beiden Lösungsmittel nach Maassgabe des Teilungsverhältnisses und des Verhältnisses der Quadratwurzeln aus den Diffusionscoefficienten.

Aus dieser Gleichung sieht man ferner, dass das Verhältnis der nach beiden Seiten hin in die Lösungsmittel hineindiffundirenden Mengen constant ist. So bestätigt sich nun in der That die auf p. 602 gemachte Annahme und damit die Voraussetzung unserer Rechnung, dass $\bar{m}_1$ und $\bar{m}_2$ bei gleichbleibender Stromstärke sich nicht ändern.

Gleichung (1) zeigt, dass die an der Grenzfläche ver-

bleibende Menge der Elektrolyten nur von der durchgeschickten Strommenge und der Differenz der Ueberführungszahlen des Elektrolyten in beiden Lösungsmitteln abhängt, Gleichung (14) lehrt, in welcher Weise sich der Elektrolyt zwischen beiden Lösungsmitteln verteilt. Diese beiden Formeln ermöglichen daher die durch die Elektrolyse hervorgerufenen Concentrationsänderungen zur Bestimmung der Differenz der Ueberführungszahlen zu verwerten, oder, wenn die Ueberführungszahl in einem Lösungsmittel bekannt ist, die im zweiten zu ermitteln. Ist $k\sqrt{D_1/D_2}$ gross gegen eins, so ist $\bar{m}_2$ gegen $\bar{m}_1$ zu vernachlässigen. In diesem Falle genügt schon die Concentrationsbestimmung in dem betreffenden Medium zur Ermittelung der Ueberführungszahl, auch braucht alsdann nicht mehr die Unabhängigkeit des Teilungscoefficienten von der Concentration bei unserer Rechnung vorausgesetzt zu werden. Bei der Verteilung von Jodkalium zwischen Wasser und Phenol zeigten sich beide Bedingungen erfüllt. Sowohl erwies sich der Teilungscoefficient in weiten Concentrationsgrenzen constant, als auch war $k\sqrt{D_1/D_2}$ (etwa 30) gross gegen eins.[1])

Als geeignetes Beispiel zur Prüfung obiger Theorie wurde daher, wie in der folgenden Arbeit näher ausgeführt wird, die Ueberführungszahl des Jodkaliums im Phenol bestimmt, und dieselbe durch Constanz der gefundenen Werte bei weitgehender Variation der Versuchsbedingungen bestätigt gefunden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die hier besprochenen Erscheinungen mit dem Peltiereffect in einer gewissen Analogie stehen; die Gleichungen werden für beide Phänomene nämlich identisch, wenn man Diffusion mit Wärmeleitung, Concentration mit Temperatur in Parallele setzt. Ein Unterschied besteht nur insofern, als im zweiten Falle der Verteilungscoefficient k immer gleich eins ist, weil die Temperatur an der Berührungsfläche notwendig in beiden Metallen den gleichen Wert besitzt.

Die auf p. 601 besprochenen, durch Elektrolyse an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hervorgerufenen Concen-

1) Näheres in einer demnächst zu veröffentlichenden Notiz, Zeitschr. f. phys. Chem.

trationsänderungen lassen sich durch Verwendung eines gefärbten Elektrolyten unmittelbar sichtbar machen. Als Lösungsmittel dienten wieder Wasser und mit Wasser gesättigtes Phenol.

KJ_3 (hergestellt durch eine annähernd gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium) wurde durch Schütteln zwischen beiden Lösungsmitteln im Gleichgewicht verteilt. Dann trennte man beide Lösungen und schichtete sie übereinander in ein *U*-Rohr (Fig. 2), an dessen Schenkel zwei Röhrchen, die zur Aufnahme der Elektroden dienten, seitlich angeschmolzen waren. Diese Anordnung erwies sich als notwendig, damit die durch die Elektrolyse verursachten Abscheidungen an den Elektroden nicht die Vorgänge an den Trennungsflächen verdeckten. Das

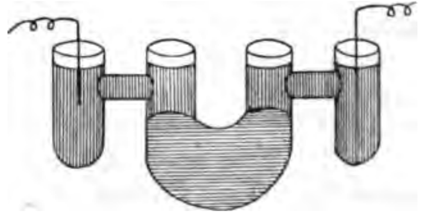


Fig. 2.

Gefäss befand sich in einem mit Wasser gefüllten Glastrog mit planparallelen Wänden und wurde projicirt. Als Stromquelle diente eine Batterie mit 220 Volt Spannung, die bei der gewählten Anordnung einen Strom von 1—3 Milliampère lieferte.

Schon nach wenigen Minuten beobachtet man, wie die dunkle Färbung aus der einen Grenzfläche herausquillt und besonders im weniger intensiv gefärbten Wasser gut sichtbar wird. Bald darauf bemerkt man an der anderen Grenzfläche — naturgemäss am deutlichsten im stärker gefärbten Phenol — eine allmähliche Aufhellung. Durch Commutiren des Stromes kann man die Farbunterschiede wieder ausgleichen und die Umkehr der Farberscheinung hervorrufen.

Auf diese Weise wurden auch bei einer Anzahl anderer Elektrolyte Concentrationsänderungen an den Trennungsflächen beobachtet. Und zwar zeigten z. B. Kaliumbichromat, Ferrirhodanid, o-Nitrophenol eine Concentrationszunahme an der

Anoden- und eine Concentrationsabnahme an der Kathodenseite, woraus zu schliessen ist, dass in diesen Fällen n_1, die Ueberführungszahl im Wasser, grösser ist als n_2, die Ueberführungszahl im Phenol; während andererseits bei KJ_3, Benzopurpurin u. a. eine Concentrationsabnahme an der Anodenseite und eine Concentrationszunahme an der Kathodenseite auftrat, was darauf hinweist, dass hierbei n_2, die Ueberführungszahl im Phenol, grösser ist als n_1, die Ueberführungszahl im Wasser.

Benutzt man an Stelle des gefärbten Elektrolyten ein schwerlösliches Salz, so ist an den Trennungsflächen sogar eine directe Abscheidung oder Auflösung des Elektrolyten zu erwarten; doch führte diese Methode nur in einem Falle, bei Gyps, zu deutlichen Resultaten.

Ganz ähnliche Concentrationsänderungen hat in neuester Zeit Hr. Hittorf[1]) bei der Bestimmung der Ueberführungszahl an der Oberfläche von Diaphragmen beobachtet, wofern er zu solchen keine sichtlich porösen Stoffe wie Thonplatten und Seide, bei denen die Elektricitätsleitung ausschliesslich von der die relativ groben Canäle erfüllenden Lösung besorgt wird, sondern Darmhäute verwandte, die hier, wie eben die Concentrationsänderungen zeigen, als ein zweites Lösungsmittel im Sinne der obigen Betrachtungen functioniren.[2]) Denn Hr. Hittorf konnte sich teils schon durch den blossen Augenschein, teils mittels der empfindlicheren Töpler'schen Schlierenmethode bei einer Anzahl Elektrolyte davon überzeugen, dass durch die Elektrolyse, genau wie bei Zwischenschaltung eines zweiten Lösungsmittels, gleichzeitig an der einen Grenzfläche der Darmhaut eine Zunahme, an der anderen eine Abnahme der Concentration des Elektrolyten erfolgt.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass sich eine vollständige Theorie der Erscheinungen aufstellen lässt, die durch Elektrolyse an der

1) Bemerkungen über die Bestimmungen der Ueberführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Arch. Néerld. d. Sc. ex. et. nat. Jubelband für J. Bosscha p. 671. 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. 39. p. 613. 1902.

2) Vgl. R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 26. 1902.

Grenzfläche zweier Lösungsmittel erzeugt werden; die Grösse der an diesen Grenzflächen hervorgerufenen Concentrationsänderungen und ihre Verteilung in beiden Lösungsmitteln wurden berechnet, und das Auftreten derselben durch Verwenden eines gefärbten Elektrolyten unmittelbar sichtbar gemacht. Gleichzeitig ergab sich eine einfache Methode zur Bestimmung der Ueberführungszahl in dem einen Lösungsmittel, wenn die im anderen Lösungsmittel bekannt ist.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

7. *Bestimmung der Ueberführungszahl einiger Salze in Phenol; von E. H. Riesenfeld.*

Die an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel durch die Elektrolyse hervorgerufene Concentrationsänderung verteilt sich, wie in der vorhergehenden Untersuchung nachgewiesen wurde, in der Weise zwischen beiden Phasen, dass das Verhältnis der in beide Lösungsmittel hineindiffundirenden Mengen des Elektrolyten gleich ist seinem Teilungscoefficienten zwischen beiden Lösungsmitteln multiplicirt mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnis seiner Diffusionscoefficienten in denselben; oder es ist, um mich der l. c. gebrauchten Bezeichnungsweise zu bedienen.

$$\frac{m_1}{m_2} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}.$$

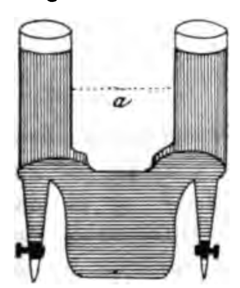
In derselben Arbeit ist auch darauf hingewiesen, dass wenn $k\sqrt{D_1/D_2}$ gross gegen eins wird, die gesamte an der Trennungsfläche auftretende Concentrationsänderung in das erste Lösungsmittel hineindiffundirt. In der Dissertation des Verfassers[1]) ist gezeigt, wie auch in einer demnächst in der Zeitschr. für physik. Chemie erscheinenden Arbeit näher ausgeführt werden wird, dass diese Voraussetzung bei der Verteilung von Jodkalium zwischen Wasser und Phenol gut erfüllt ist, $k\sqrt{D_1/D_2}$ beträgt in diesem Falle ca. 30.

Unter solchen Umständen wird das Jodkalium so gut wie quantitativ in das Wasser übergehen. Es lässt sich daher hierauf eine Methode begründen, die Ueberführungszahl des Jodkaliums im Phenol zu bestimmen. Leitet man auf die in der obigen Arbeit angegebenen Weise eine Elektricitätsmenge von 96450 Coul. durch ein U-Rohr, so wird, wie berechnet, von der Trennungsfläche ausgehend eine Concentrationszunahme von $n_2 - n_1$ Grammäquivalenten in der die Kathode umspülenden wässerigen Lösung hervorgebracht. An der Kathode

1) E. H. Riesenfeld, Inaug.-Diss., Göttingen 1901.

selbst findet eine Concentrationsabnahme von $1 - n_1$ Grammäquivalenten statt. Trennt man daher nach Stromdurchgang die wässerige Kathodenlösung vom Phenol und gleicht die entstandenen Concentrationsunterschiede durch Schütteln aus, so wird die nunmehr resultirende Concentrationsabnahme der Kathodenlösung $1 - n_2$ Grammäquivalente betragen. Wir können also auf diese Weise durch Concentrationsbestimmung im Wasser direct die Ueberführungszahl des Anions des Jodkaliums im Phenol ermitteln.

Zu diesem Zwecke diente folgende Anordnung. Das *U*-Rohr, in dem die Ueberführungsversuche angestellt werden, ein Silbervoltameter zur Bestimmung der hindurchgegangenen Strommenge, ein Milliampermeter zum Ablesen der momentan herrschenden Stromstärke und ein Glühlampenwiderstand zum Reguliren derselben wurden hintereinander in einen Stromkreis eingeschaltet.



Das *U*-Rohr zeigte im allgemeinen nebenstehende Gestalt (vgl. Figur), doch wurde die Entfernung der Schenkel im Laufe der Untersuchung variirt. Es entstanden so drei Typen, bei denen die Schenkeldistanz *a* (gleich der Schichtlänge des Phenols) betrug:

Type	I	3 cm
„	II	7 „
„	III	11 „

Als Elektroden dienten zwei blanke Platinbleche.

Das Ueberführungsgefäss befand sich in einem kleinen Thermostaten, der durch Hindurchleiten von Leitungswasser auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Auflösen von krystallisirtem Phenol im Wasser erhalten. Der Elektrolyt, dessen Ueberführungszahl bestimmt werden sollte, wurde nun beigefügt, das Gemisch mehrmals geschüttelt, und dann die beiden Schichten im Scheidetrichter absitzen gelassen und getrennt. Hierauf wurde die Phenolschicht in das zuvor sorgfältig getrocknete *U*-Rohr gefüllt, sodass sie gerade mit der Mündung des Ausflussrohres an beiden Seiten abschnitt. Darüber wurde aus zwei Pipetten gleichzeitig je nach der Grösse des verwandten Gefässes bald 20 cm³, bald 25 cm³ der wässerigen Schicht in

die beiden Schenkel gelassen, und zwar der Zufluss so regulirt, dass die am Boden ruhende Phenolschicht nicht bewegt wurde. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Platinelektroden vorsichtig aus der Lösung entfernt, der Anodenschenkel durch einen Stopfen verschlossen, und die Kathodenflüssigkeit durch Oeffnen des Abflussrohres abgelassen. Die so zur Untersuchung wiedergewonnene Flüssigkeitsmenge betrug über 19,6 cm^3, sodass der Verlust durch Haften am Glase, an den Elektroden etc. weniger als 2 Proc. betrug.

Die Concentration der Lösung wurde in oben angegebener Weise vor und nach der Elektrolyse titrimetrisch bestimmt, und aus dem Concentrationsunterschied und der im Silbervoltameter abgeschiedenen Silbermenge die Ueberführungszahl auf folgende Weise berechnet:

Abgeschieden 0,2759 g Ag = 4,108 Amp.-Min. = 0,0905 g Cl.

Die Kathodenlösung enthält

vor der Elektrolyse	0,1182 g Cl
nach „ „	0,0982 g Cl
Differenz	0,0200 g Cl.

Daraus berechnet sich

$$n_A = \frac{0,0200}{0,0905} = 0,221.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass das specifische Gewicht der Lösung durch die Concentrationsverschiebung nicht wesentlich geändert wird, was in der That die Beobachtungen bestätigen:

Es war das specifische Gewicht:

vor der Elektrolyse	1,0239	1,0221
nach „ „	1,0235	1,0214

Die Differenz liegt innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen unserer Versuche.

In der folgenden Tabelle, welche die Versuchsergebnisse zusammenfasst, ist angegeben in Columne 1 der Elektrolyt, dessen Ueberführungszahl bestimmt wurde, in Columne 2 die Type des zur Messung verwandten Gefässes, wovon die Schichtlänge der Phenolschicht abhängt, in Columne 3 die Dauer der Elektrolyse in Stunden, in Columne 4 die Concentration des Elektrolyten in der untersuchten Lösung an Grammäqui-

valenten pro Liter, in Columne 5 die Temperatur, in Columne 6 das im Silbervoltameter abgeschiedene Silber in Grammen, in Columne 7 und 8 der Salzgehalt der die Kathode umspülenden Lösung vor Beginn und nach Beendigung der Elektrolyse in Grammen, in Columne 9 die Ueberführungszahl in Bezug auf das Anion n_A.

Elektr.	Type	Zeit	Concent.	Temp.	Ab geschied. g Ag	Salzgehalt in g		n_A
						v. d. El.	n. d. El.	
K I								
1	I	2	0,213	20°	0,2207	0,677	0,627	0,193
2	I	2	0,063	22	0,2348	0,194	0,157	0,170
3	I	2½	0,045	15	0,2109	0,1434	0,0946	0,196
4	I	3	0,063	22	0,2962	0,194	0,135	0,170
5	I	3	0,063	24	0,2686	0,194	0,131	0,199
6	I	3	0,029	13	0,1238	0,0934	0,0619	0,215
7	I	4	0,029	20	0,2589	0,0934	0,0387	0,179
8	I	4	0,029	20	0,2364	0,0934	0,0384	0,191
9	I	4	0,029	16	0,1389	0,0934	0,0603	0,204
10	I	7	0,029	13	0,2081	0,0934	0,0419	0,210
11	II	3	0,110	14	0,2935	0,2808	0,2180	0,182
12	III	3	0,128	13	0,2798	0,3265	0,2630	0,193
13	III	3	0,128	13	0,3510	0,3265	0,2507	0,184
KBr								
14	III	3	0,134	14	0,2730	0,2140	0,1752	0,192
15	III	3	0,134	14	0,2733	0,2140	0,1736	0,200
KCl								
16	III	3	0,212	15	0,2788	0,1510	0,1340	0,187
17	III	3	0,212	16	0,3030	0,1510	0,1316	0,196
LiCl								
18	III	4	0,167	15	0,2368	0,1182	0,0997	0,237
19	III	4½	0,167	15	0,2759	0,1182	0,0982	0,221

Weitaus der grösste Teil der Versuche wurde mit Jodkalium ausgeführt, und zwar wurden an diesem Beispiel die Versuchsbedingungen möglichst weitgehend variirt, um ein Bild zu erhalten, inwieweit die gewonnenen Resultate von Nebenumständen abhängig sind. So wurde zunächst die Abhängigkeit der Ueberführungszahl von der Concentration geprüft, und man fand:

Normalgehalt der Lösung	Ueberführungszahl
0,21	0,193
0,12	0,186
0,06	0,184
0,03	0,200

Zweitens wurde die Stromstärke variirt; dann ergab sich, wenn ungefähr dieselbe Strommenge das Gefäss passiert hatte,

während Stunden	die Ueberführungszahl zu
2	0,182
$2^1/_2$	0,196
3	0,195
4	0,191
7	0,210 (?)

Drittens wurde die Länge der Phenolschicht verändert, indem die Ueberführungsversuche in drei verschiedenen Gefässen ausgeführt wurden. Dabei zeigte sich bei einer Schichtlänge

von cm	die Ueberführungszahl
3 (Type I)	0,193
7 (Type II)	0,182
11 (Type III)	0,188

Aus allen diesen Bestimmungen ergiebt sich der Mittelwert 0,191. Die Abweichungen der gefundenen Werte von diesem Mittelwert liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. Denn da jede einzelne Titration um 0,05 cm^3 unsicher ist, die Differenz der bei den Titrationen vor und nach der Elektrolyse verbrauchten Mengen aber durchschnittlich nur 4 cm^3 beträgt, so ist allein bei der analytischen Bestimmung ein Fehler von über 1 Proc. untergelaufen. Dazu kommt ein Fehler von nicht ganz 2 Proc. beim Ablassen der Flüssigkeit und ein solcher von fast 4 Proc., der dadurch entstand, dass die ins Phenol hineindiffundirte Menge nicht wiedergewonnen werden konnte.

Von diesen Fehlern bedingt der erste Abweichungen nach beiden Seiten, Fehler 2 und 3 werden jedoch vorwiegend eine Vergrösserung der Ueberführungszahl bewirken, sodass die wirkliche Ueberführungszahl niedriger liegt, als der Mittelwert der gefundenen. In unseren Resultaten zeigen sich die begangenen Fehler in der Weise, dass die gewonnenen Werte durchschnittlich 2,9 Proc. vom Mittelwert abweichen. Wir dürfen aber wohl schliessen, dass durch die Aenderung der Versuchsbedingungen keine wesentlichen Abweichungen bedingt sind, dass also das gewonnene Resultat die theoretisch abgeleitete Bedeutung besitzt.

Zum Vergleich wurden auch noch die Ueberführungszahlen einiger anderer Elektrolyte bestimmt. Die gewonnenen Zahlen seien nochmals zusammengestellt, und zwar seien diesmal bald die Ueberführungszahlen des Kations in Phenol n_K gegeben

Elektrolyt	n_K
KJ	0,809
KBr	0,804
KCl	0,808
LiCl	0,771

Wie im Wasser so sind auch im Phenol die Ueberführungszahlen von Jod-, Brom- und Chlorkalium wegen der annähernd gleichen Wanderungsgeschwindigkeit des Jod-, Brom- und Chlorions identisch, und zeigt sich die Ueberführungszahl von Chlorlithium kleiner als die der oben genannten Salze, da das Lithiumion eine bei weitem kleinere Wanderungsgeschwindigkeit hat als das Kaliumion.

Es handelte sich bei diesen Versuchen zunächst nur darum, durch weitmöglichste Abänderung der Versuchsbedingungen die Brauchbarkeit der gefundenen Methode nachzuweisen. Würde man unter den günstigsten Bedingungen arbeiten, nämlich bei geringer Schichtlänge des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, grösster Stromstärke und mittlerer Concentration des Elektrolyten, so könnte man auf diese Weise sicherlich auch in organischen Lösungsmitteln die Ueberführungszahl mit einer Genauigkeit bestimmen, die hinter den in wässerigen Lösungen

nach der Hittorf'schen Methode erreichten durchaus nicht zurücksteht, zumal die in wässerigen Lösungen störende Diffusion hier fast fortfällt.

Sollte es nun noch gelingen organische Lösungsmittel zu finden, in denen die Ueberführungszahl sehr nahe an eins liegt, so wären damit die Ionenfilter realisirt, d. h. Vorrichtungen, die der einen Ionenart ungehinderten Durchgang gestatten, die andere aber sehr weitgehend zurückhalten. Die fractionirte Elektrolyse böte dann ein neues Mittel zur Trennung zweier Salze.

Zusammenfassung.

Zur Prüfung der in der vorstehenden Arbeit aufgestellten Theorie der an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hervorgerufenen Erscheinungen wurde mittels der auf diese Weise gewonnenen Methode die Ueberführungszahl von Jodkalium in Phenol unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen bestimmt. Sie erwies sich als unabhängig von der Concentration der Lösung, der Zeitdauer der Elektrolyse und der Form und Grösse der Gefässe, nur bestimmt durch die Anzahl Coulombs, die zur Elektrolyse verwandt wurden.

Hierdurch erfuhr die obige Theorie eine quantitative Bestätigung.

Auf diese Weise wurde die Ueberführungszahl von Jod-, Brom- und Chlorkalium sowie Chlorlithium in Phenol gemessen. Es zeigte sich, dass die Ueberführungszahl der drei Kaliumhalogensalze einander gleich (0,81), die von Chlorlithium aber kleiner ist (0,77). Das Verhältnis der Ueberführungszahlen der einzelnen Salze im Phenol ist also dem im Wasser analog, während die Zahlen selbst im Phenol bedeutend höher liegen.

Göttingen, Institut für physik. Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

8. *Concentrationsketten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln;*
von E. H. Riesenfeld.

Betrachtet man die freien Ionen als eigene Molecülgattung, dann muss man bekanntlich bei der Behandlung des Verteilungsgleichgewichtes eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln den Verteilungssatz einzeln auf die nicht dissociirten Molecüle und auf jede der entstehenden Ionenarten anwenden. Für den einfachsten Fall, ein binärer Elektrolyt verteile sich zwischen zwei Lösungsmitteln L_1 und L_2, haben wir demnach zwischen drei Teilungscoefficienten zu unterscheiden, nämlich k für die nicht dissociirten Molecüle, k^+ für die freien positiven Ionen, k^- für die freien negativen Ionen.

Diese drei Teilungscoefficienten, die natürlich alle voneinander verschieden sein können, sind aber nicht gänzlich unabhängig voneinander. Durch Anwendung des Massenwirkungssatzes findet man vielmehr die Beziehung[1])

$$(1) \qquad k^+ k^- = \frac{K_1}{K_2} k,$$

worin K_1 die Dissociationsconstante in L_1 und K_2 in L_2 bedeutet.

Da nun jede Ionenart ihren eigenen Teilungscoefficienten besitzt, so werden die Ionen die Tendenz haben, sich zwischen L_1 und L_2 so zu verteilen, dass die Zahl der in einem Lösungsmittel befindlichen positiven und negativen Ionen verschieden gross wird. Nun kann aber im Innern einer Phase keine Anhäufung freier Elektricität auftreten. Es wird sich daher an der Trennungsfläche der beiden Lösungsmittel eine Doppelschicht ausbilden müssen, d. h. zwischen beiden Phasen wird eine Potentialdifferenz herrschen.

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 188. 1891.

Die Grösse dieser elektromotorischen Kraft (E) hat Hr. Nernst[1]) berechnet. Es ist

$$(2) \qquad E = \frac{R\,T}{m_1} \ln \frac{k^+ \gamma^+}{c^+} = - \frac{R\,T}{m_2} \ln \frac{k^- \gamma^-}{c^-},$$

worin c^+ und c^- die Concentration des Kations oder Anions in L_1, und γ^+ und γ^- dieselben Grössen in L_2 bedeuten; m_1 und m_2 sind die Wertigkeiten der Kationen und der Anionen.[2])

Da die directe Messung der an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel auftretenden Potentialdifferenz vorläufig aussichtslos erscheint, wurden Concentrationsketten untersucht, bei denen die beiden verschieden concentrirten Lösungen durch ein zweites Lösungsmittel getrennt sind. Auf diese Weise entstanden Elemente von der Form

Grenzfl. 1 Grenzfl. 2

El | Elektrolyt c_1 in L_1 | Elektrolyt in L_2 | Elektrolyt c_2 in L_1 | El.

Die Elektroden (El) seien reversibel nach der ersten Art, also in Bezug auf das Kation, c_1 und c_2 bedeuten daher die Concentrationen des Kations.

Im Lösungsmittel L_2 werde der nämliche Elektrolyt gelöst, gleichgültig in welcher Concentration, da sich ja, wie in der vorstehenden Untersuchung betont, an den Grenzflächen stets Verteilungsgleichgewicht herstellen wird.

Wenn wir während einer gewissen Zeit eine Strommenge von $1\,F$ durch das Element schicken, so werden, wenn n_1 und n_2 die Ueberführungszahlen des Elektrolyten in L_1 bez. L_2 bedeuten, zur Anode hinwandern $(1 - n_1)$ Grammäquivalente des Elektrolyten, von der Kathode fortwandern $(1 - n_1)$ Grammäquivalente der Elektrolyten, während, wie wir in der eben citirten Arbeit ausführten, gleichzeitig eine Menge von $(n_1 - n_2)$ Grammäquivalenten des Elektrolyten von der zweiten Trennungsfläche zur ersten Trennungsfläche also dem Strome

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 137. 1892.

2) Im ersten Augenblick könnte es sonderbar erscheinen, dass die elektromotorische Kraft der Trennungsfläche von dem Teilungscoefficienten einer Ionenart einzeln abhängen sollte. Erinnern wir uns jedoch an Gleichung (1), so wird das plausibler.

entgegen transportirt werden. Schicken wir jetzt das gleiche Elektricitätsquantum in entgegengesetzter Richtung durch unser Element, so werden die entstandenen Concentrationsänderungen wieder rückgängig gemacht. Das Element arbeitet also völlig reversibel, und wir können durch einen Kreisprocess mittels isothermer Destillation seine elektromotorische Kraft berechnen. Nehmen wir zunächst an, der Teilungscoefficient des Elektrolyten zwischen beiden Lösungsmitteln wäre so gross, dass man die an den Trennungsflächen in L_2 befindlichen Mengen vernachlässigen kann. Dann ist bei Stromdurchgang von $1\,F$ nur die Arbeit geleistet worden, dass $(1 - n_2)$ Grammäquivalente des Elektrolyten von der Concentration c_2 auf die Concentration c_1 gebracht wurden.

Sind π_1 und π_2 die Dampfdrucke des gelösten Elektrolyten von der Concentration c_1 und c_2, dann beträgt diese Arbeit

(3) $$A = (1 - n_2)\frac{RT}{m}\ln\frac{\pi_1}{\pi_2}\,.$$

Da das Salz so gut wie vollständig dissociirt ist, können wir

$$\pi_1 = a\,c_1^2$$
$$\pi_2 = a\,c_2^2$$

setzen, worin a eine beliebige Constante sein mag.

Also finden wir die elektromotorische Kraft unseres Elementes

$$E_K = -A = -2(1 - n_2)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_1}{c_2}\,.$$

Diese Formel gilt auch, wenn der Teilungscoefficient einen beliebigen Wert annimmt. In dem Falle wird, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wird, ein bestimmter Bruchteil des Elektrolyten in das zweite Lösungsmittel hineindiffundiren. Wir können dann für jedes der beiden Lösungsmittel einzeln nach Formel (3) die Arbeit berechnen, die zum Ausgleich der durch die Elektrolyse hervorgerufenen Concentrationsunterschiede nötig ist. Durch Addition dieser beiden Arbeiten ergiebt sich, dass die erforderliche Gesamtarbeit und mithin auch die elektromotorische Kraft des Elementes von der Grösse des Teilungsverhältnisses unabhängig ist.

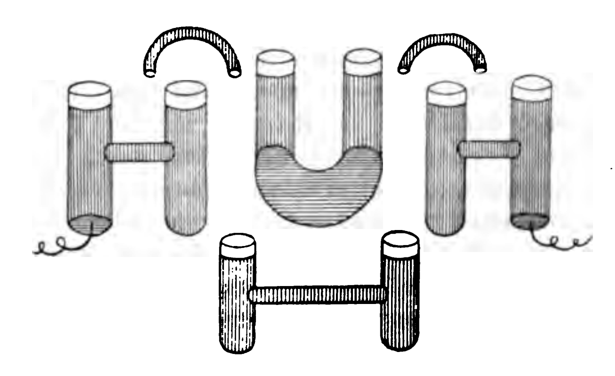
[redacted]

Hätten wir das Element mit Elektroden zweiter Art, die in Bezug auf das Anion reversibel arbeiten, aufgebaut, so wäre die ganz analog abzuleitende Formel für die elektromotorische Kraft

$$E_A = 2\, n_2 \frac{R\, T}{m} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Dieselbe Formel wurde mit Hülfe von Gleichung (2) auch auf osmotischem Wege abgeleitet.[1])

Die elektromotorische Kraft eines derartigen Concentrationselementes hängt also ausser von der Concentration des Elektrolyten in L_1 nur noch von seiner Ueberführungszahl in L_2 ab. Derartige Concentrationsketten werden eine neue An-



ordnung zur Bestimmung der Ueberführungszahlen in der mit Wasser nur beschränkt mischbaren Flüssigkeit darbieten.

Die elektromotorischen Kräfte solcher Ketten wurden in bekannter Weise nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode gemessen. Das Element selbst war folgendermaassen aufgebaut. Zwei **H**-förmige Gefässe (vgl. Figur) enthielten die Quecksilberelektroden, die als Depolarisator mit dem betreffenden Quecksilber-Halogensalz, also Quecksilberjodid, -bromid oder -chlorür überschichtet waren. Sie wurden mit den zu untersuchenden wässerigen Halogensalzlösungen von 0,1 und 0,01 Grammäquivalenten im Liter gefüllt, sodass sich die Concentrationen an den Elektroden stets wie 1 : 10

1) E. H. Riesenfeld, Inaug.-Diss., Göttingen 1901.

verhielten. Die Zuleitung des Stromes besorgten eingeschmolzene Platindrähte. Vermittelst zweier mit den gleichen Lösungen gefüllter Heber konnten diese Gefässe entweder mit einem dritten **H**-Rohr oder einem **U**-Rohr verbunden werden. Das dritte **H**-Rohr hatte ein bei weitem längeres Mittelstück als die ersten beiden, das zur Verhinderung der Diffusion mit Watte ausgefüllt war. In diesem wurde der eine Schenkel mit der concentrirteren, der andere mit der verdünnteren wässerigen Lösung beschickt. In der Krümmung des **U**-Rohres befand sich das mit einer wässerigen Lösung des zu untersuchenden Elektrolyten gesättigte Phenol, über das in beiden Schenkeln die wässerigen Lösungen verschiedener Concentration geschichtet waren.

Die Messungen wurden nun in der Weise angestellt, dass man zunächst durch Einschalten des dritten **H**-Gefässes die gewöhnliche Concentrationskette maass und dann, indem man durch Umlegen der Heber das **H**-Gefäss mit dem **U**-Rohr vertauschte, die elektromotorische Kraft der durch Zwischenschalten einer Phenolschicht erhaltenen mit der ursprünglichen Concentrationskette verglich. So waren alle secundären Störungen durch Schwankungen der Elektrodenpotentiale etc. eliminirt. Da das Verhältnis der Ueberführungszahlen gleich dem der Potentialdifferenzen ist, kann man aus diesen die Ueberführungszahlen im Phenol berechnen, indem man den bekannten Wert der Ueberführungszahlen im Wasser zu Grunde legt.

Die folgende Tabelle stellt die Versuchsergebnisse zusammen, wobei anzeigt:

Columne 1 den benutzten Elektrolyten, in Klammern dabei dessen Ueberführungszahl in Wasser n_1.

Columne 2 die elektromotorische Kraft der gewöhnlichen Concentrationskette E_W in Volt.

Columne 3 die elektromotorische Kraft der Concentrationskette unter Zwischenschalten der Phenolschicht E_{Ph} in Volt.

Columne 4 die aus dem Verhältnisse beider unter Benutzung der Ueberführungszahl im Wasser berechneten Werte der Ueberführungszahl im Phenol n_2.

Columne 5 den Mittelwert der aus den vorstehenden Messungen erhaltenen und in Klammern dahinter die in der

vorhergehenden Arbeit durch Concentrationsmessung bestimmten Werte.

Elektrolyt	E_W	E_{Ph}	n_2	Mittel
KJ [n_1 = 0,493]	0,0321	0,0340	0,523	0,646 [0,809]
	0,0326	0,0460	0,695	
	0,0332	0,0390	0,579	
	0,0312	0,0440	0,695	
	0,0328	0,0420	0,632	
	0,0308	0,0400	0,640	
KBr [n_1 = 0,493]	0,0519	0,0678	0,645	0,643 [0,804]
	0,0500	0,0668	0,660	
	0,0534	0,0681	0,638	
	0,0532	0,0688	0,637	
	0,0530	0,0680	0,633	
KCl [n_1 = 0,493]	0,0517	0,0680	0,648	0,645 [0,808]
	0,0521	0,0700	0,663	
	0,0518	0,0690	0,656	
	0,0515	0,0678	0,650	
	0,0517	0,0685	0,654	
LiCl [n_1 = 0,34]	0,0340	0,0578	0,578	0,574 [0,771]
	0,0338	0,0571	0,574	
	0,0340	0,0569	0,569	

Die elektromotorischen Kräfte sind positiv, d. h. der positive Strom fliesst im äusseren Schliessungskreise von der verdünnteren Lösung zur concentrirteren.

Während bei Bromkalium, Chlorkalium und Chlorlithium die gewöhnliche Concentrationskette den schon von Hrn. Nernst und anderen Forschern erhaltenen und aus der Nernst'schen Formel vorausberechenbaren Wert giebt, zeigt das Jodkalium-Concentrationselement wegen der grossen Löslichkeit von Quecksilberjodid in Jodkalium unter Bildung eines Complexes eine Potentialdifferenz, die weit unter der theoretisch berechneten (0,05) liegt.

Die durch Concentrationsmessung gewonnenen Werte für die Ueberführungszahl stimmen mit den durch Messung der elektromotorischen Kraft erhaltenen nicht überein. Durchgehends liegen die ersteren höher als die letzteren. Gegen

die Annahme, dass im Phenol nicht allein der gelöste Elektrolyt, sondern auch geringe Verunreinigungen die Leitung mit übernehmen, spricht die geringe Leitfähigkeit des reinen (mit Wasser gesättigten) Phenols. Ferner läge die Möglichkeit der Bildung eines Halogen-Phenolcomplexsalzes vor. Dafür würde auch die geringe Beweglichkeit des Anions im Phenol sprechen. Leitfähigkeitsversuche ergeben eine Abnahme der Leitfähigkeit von 10 Proc. bei Zusatz von 5 Proc. Phenol. Diese erhebliche Leitfähigkeitsabnahme kann aber auch von der Veränderung des Lösungsmittels durch Zusatz des Nichtelektrolyten herrühren, kann also weder für noch gegen unsere Annahme entscheiden.

Bei dieser Gelegenheit sei auch auf eine Erscheinung hingewiesen, die ebenfalls zur Erklärung der Differenz der einerseits aus der Concentrationsbestimmung, andererseits aus der Messung der elektromotorischen Kraft erhaltenen Resultate verwertet werden könnte. Bei der in den vorhergehenden Arbeiten näher beschriebenen Elektrolyse, bei welcher die Phenollösung den Boden des U-Rohres erfüllte und in beiden Schenkeln eine wässerige Lösung darüber geschichtet war, wurde neben der Concentrationsänderung an den Grenzflächen auch eine Ueberführung von Wasser beobachtet. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Kataphorese, die immer in der Richtung der positiven Elektricität erfolgt[1]), erfolgte die Wanderung des Wassers in der von mir benutzten Anordnung — bei der ein Entlangkriechen des Wassers an der Gefässwandung durch Paraffiniren ausgeschlossen war — je nach der Natur des gelösten Elektrolyten bald in Richtung des Stromes, bald ihr entgegen. Und zwar ging das Wasser zur Anode in den Lösungen von Chlornatrium und Chlorlithium, zur Kathode in den Lösungen von Chlorkalium, Jodkalium, Salzsäure, Essigsäure und Pikrinsäure. Zum Beweise, dass die Wasserüberführung nicht von der Form des Gefässes, sondern nur von der durchgeschickten Elektricitätsmenge abhängig ist, wurden zwei U-Röhren verschiedenen Durchmessers in einen Stromkreis hintereinander geschaltet. Die Höhen der Wassersäulen in den Schenkeln der U-Röhren wurden beobachtet und

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 513. 1861.

es zeigte sich, dass die Höhenänderung dem Quadrate der Radien in beiden Röhren umgekehrt proportional war. Und zwar betrug die durch 1 F z. B. bei Chlorkalium überführte Menge etwa 5 Grammmolecüle Wasser. Hr. Hittorf[1]) hat neuerdings eine ähnliche Beobachtung gemacht, wenn er als Diaphragma bei Ueberführungsversuchen nicht Thonzellen oder Seide, sondern Darmhäute verwandte. Aus seinen Messungen (Tab. VII, 5) würde sich bei Cadmiumchlorid die pro F überführte Wassermenge auf 13,7 Grammmolecüle berechnen.

Auf Grund dieser vorläufigen Beobachtungen theoretische Erörterungen anzuknüpfen, erschiene verfrüht.

Es sei nur gezeigt, dass durch diese Erscheinung weder die durch Concentrationsbestimmung, noch die durch Messung der elektromotorischen Kraft ermittelten Werte der Ueberführungszahl eine merkliche Correction erleiden. Durch die bei der Elektrolyse verwandten Strommengen hätte, selbst wenn pro F 10 Grammmolecüle Wasser überführt würden, die 20—25 cm^3 betragende Kathodenlösung nur um 0,3 cm^3 zugenommen. Andererseits beträgt die Arbeit bei Ueberführung von je 1 Grammmolecül Wasser von einer 0,1 in eine 0,01 normale Salzlösung nur 0,08 Millivolt.[2]) Beides kommt innerhalb der Fehlergrenzen dieser Messungen zu liegen.

Zusammenfassung.

Die bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln an der Grenzfläche auftretende Potentialdifferenz ist einer directen Messung zur Zeit unzugänglich, doch liess sich die elektromotorische Kraft von Concentrationsketten, bei denen zwischen die beiden verschieden concentrirten Lösungen ein zweites Lösungsmittel eingeschaltet ist, theoretisch ableiten. Die Messung derartiger Ketten bietet einen neuen Weg zur Bestimmung der Ueberführungszahl im zweiten Lösungsmittel.

Es wurde daher für diejenigen Salze, für welche in der vorstehenden Arbeit durch Concentrationsbestimmung die

---

1) W. Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**. p. 613. 1902.
2) Vgl. z. B. F. Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**. p. 533. 1899.

Ueberführungszahl im Phenol erhalten war, die nämliche Grösse auch durch Messen der elektromotorischen Kraft derartiger Ketten bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen zwar in Gang und Richtung übereinstimmten, dass aber die durch Messen der Potentialdifferenz bestimmten immer etwas zu klein ausfielen, wofür eine befriedigende Erklärung noch aussteht.

Hrn. Professor Nernst bin ich für die Anregung zu diesen Arbeiten und seine rege Teilnahme an der Förderung derselben zu grossem Danke verpflichtet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, April 1902.

(Eingegangen 2. Mai 1902.)

---

9. *Gasspectra im Magnetfelde;*
von G. Berndt.

(Mitteilung aus dem Physik. Institut zu Halle.)

I. Einleitung.

Schon seit langem ist der Einfluss eines Magnetfeldes auf Geisslerröhren bekannt. Die Untersuchungen hatten sich jedoch in der weitaus grössten Mehrzahl darauf beschränkt, den Einfluss des Magnetfeldes auf die Strombahnen und Lichterscheinungen anzugeben. [1]) Ueber die dadurch hervorgebrachten Aenderungen der Gasspectra liegen jedoch nur wenig Nachrichten vor. In einer Arbeit von Witz[2]) finde ich die erste Notiz darüber, dass sich die Gasspectra im Magnetfelde ändern. Dann hat Aubel[3]) die Spectra von Chlor, Schwefel und Siliciumfluorid genauer untersucht. Er giebt an, dass die Spectra im Magnetfelde vollständig verändert werden, neue Linien und Banden auftreten, welche er auf eine Aenderung des elektrischen Widerstandes des Gases durch den Magneten zurückführt. Meines Wissens hat, nachdem die Untersuchungen von de la Rive und Sarasin[4]) fast völlig vergessen waren, zuerst Boltzmann[5]) wieder darauf hingewiesen, dass der

1) Vgl. z. B. Reitlinger u. v. Urbanitzky, Wien. Anz. p. 100. 1877; E. Goldstein, Chem. News. 39. p. 231; Domalip, Wien. Ber. (2) 81. 8. IV. 1880; Spottiswoode u. M. B. Mouton, Proc. Roy. Soc. 32. p. 388. 1881; O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 323. 1884; E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 379. 1884; Lamprecht, Wied. Ann. 29. p. 580. 1886; W. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 5. pt. 6. p. 341. 1886; J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 166. 1890; A. C. Swintow, Proc. Roy. Soc. IX. 1896; P. G. Melani, Nuov. Cim. (4) 5. p. 329. 1896; C. Henry, Phil. Mag. (5) 4. p. 429. 1898; A. de Hemptienne, Bull. de l'Acad. des Sciences de Belgique 37. p. 447. 1899; C. E. S. Philipps, The Electrician 43. p. 811. 1899.

2) A. Witz, Compt. rend. 110. p. 102. 1890.

3) E. van Aubel, Journ. de physique 7. p. 408. 1898.

4) L. de la Rive u. E. Sarasin, Arch. des Scienc. phys. 28. p. 289. 1866; Ann. de chim. et phys. 22. p. 182. 1871.

5) L. Boltzmann, Wied. Ann. 31. p. 789. 1887.

Widerstand der Gase im Magnetfelde wächst, bis aufs Zehnfache des Anfangswertes. Es hat dann Witz[1]) diese Widerstandszunahme gemessen, indem er ein Funkenmikrometer der Geisslerröhre parallel schaltet und so die Potentialdifferenz bestimmt. Er giebt an, dass sie mit der Feldstärke wächst und unabhängig von der Stärke der Entladung ist, dagegen mit der Form und dem Zustande der Röhre variirt. In einer zweiten Arbeit[2]) macht er auch zahlenmässige Angaben und erwähnt, dass gleichfalls eine Potentialänderung eintrete, wenn man der Röhre ein Stück unmagnetisirten Eisens nähere. Melani[3]) bestätigt, dass der Widerstand der Gase im Magnetfelde wächst, findet aber, dass er geringer wird, falls Stromrichtung und Kraftlinien parallel und gleich gerichtet sind, doch konnte Neesen[4]) das letztere Resultat nicht bestätigen; andererseits wurde es von Birkeland[5]) als richtig erfunden. Genauer wurde die Frage von Almy[6]) untersucht. Auch Lehmann[7]) fand, dass das Entstehen der Entladung in weiten Gefässen zuweilen durch das Magnetfeld begünstigt wird. Untersuchungen über die Potentialänderungen im Magnetfelde sind dann weiter von Stark[8]) angestellt. Mastricchi[9]) verfolgte den Einfluss des Druckes und Willows[10]) den Einfluss des Magnetfeldes auf das Potentialgefäll in verschiedenen Teilen der Geisslerröhren. Nach Fertigstellung der Beobachtungen zu vorliegender Arbeit lernte ich erst die Untersuchungen von Knochendöppel[11]) kennen. Er findet gleichfalls, dass das Entladungspotential von Geisslerröhren im Magnetfelde wächst und giebt auch eine empirische Formel für den zahlenmässigen

1) A. Witz, l. c.
2) A. Witz, l. c. **111.** p. 264. 1890.
3) P. G. Melani, l. c.
4) F. Neesen, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturf. u. Aerzte, p. 29. Düsseldorf 1899.
5) K. Birkeland, Compt. rend. **126.** p. 586. 1898.
6) J. E. Almy, Cambr. Proc. (3) **11.** p. 183. 1901.
7) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **7.** p. 1. 1902.
8) J. Stark, Physik. Zeitschr. **2.** p. 382. 1901.
9) F. Mastricchi, Giorn. Scient. di Palermo **5.** 1898; Nuov. Cim. (4) **7.** p. 277. 1898.
10) R. S. Willows, Phil. Mag. (6) **1.** p. 250. 1901.
11) C. Knochendöppel, Diss. Jena 1901.

Zusammenhang zwischen Potentialzunahme und Magnetfeld, sowie eine zweite für den Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen und dem Druck des Gases.

Durch das Zeeman'sche Phänomen haben diese Erscheinungen neuerdings an Interesse gewonnen. Egoroff und Georgiewsky[1]) haben an den Linien des Wasserstoffs und Heliums keine Resultate erhalten, welche das Zeeman'sche Phänomen (Verbreiterung oder Spaltung und Polarisation) ergaben. Auch Preston[2]) konnte es an der roten Wasserstofflinien nicht nachweisen, da sich diese im Magnetfelde sofort verbreitert und schwach (nebelig) wird. Michelson[3]) fand an der roten und blauen Wasserstofflinie, sowie an der gelben und grünen Heliumlinie nur Verbreiterung, Dongier[4]), dass die rote Wasserstofflinie durch ein Magnetfeld geschwächt werde und polarisirt sei; die Polarisation sei nicht durch Refractionserscheinungen in der Geisslerröhre bedingt. Egoroff und Georgiewsky[5]) halten jedoch Dongier's Resultat für secundär und führen die Polarisation auf Reflexion und Brechung zurück. —

Das Ziel vorliegender Arbeit war, die Aenderungen von Gasspectren im Magnetfelde zu verfolgen und gleichzeitig die Potentialänderungen zu messen; ferner eine Untersuchung in der Hinsicht, ob Gasspectra das Zeeman'sche Phänomen zeigen.

II. Apparate.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes bediente ich mich eines Halbringelektromagneten nach Du Bois mit stark abgeflachten conischen Polen, welche in verschiedener Entfernung voneinander befestigt werden konnten. Zwischen diese wurde die Capillare der Geisslerröhre gebracht, sodass die Stromrichtung senkrecht zu den Kraftlinien war. Ich benutzte meist eine Entfernung von etwa 7 mm, bei einigen Röhren, welche

1) N. Egoroff u. N. Georgiewsky, Compt. rend. **124.** p. 947. 1897.

2) E. D. Preston, Phil. Mag. (5) **45.** p. 334. 1898.

3) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) **45.** p. 348. 1898; Astr. Journ. **7.** p. 131. 1898.

4) R. Dongier, Compt. rend. **130.** p. 244 u. 650. 1900.

5) N. Egoroff u. N. Georgiewsky, Compt. rend. **130.** p. 900. 1900.

sich ihrer besonderen Form halber nicht dazwischen bringen liessen, eine solche von etwa 15 mm. Der verwendete Strom hatte 2,7—15 Amp. Die Stärke des Magnetfeldes ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Strom in Amp.	Magnetfeld in Gauss 7 mm	Magnetfeld in Gauss 15 mm
2,7	8 000	4 000
4,2	12 000	6 000
8	16 000	8 500
12	19 000	10 000
15	20 000	11 000

Die Geisslerröhren waren zum grössten Teil käuflich bezogen; nur die Helium- und Argonröhren waren mit im Institut hergestellten Gasen gefüllt, aber schon längere Zeit im Gebrauch, sodass die auf ihnen angegebenen Drucke nicht mehr durchweg zutreffen. Den Strom lieferte meist ein kleines Inductorium (I) von 5—6 cm Funkenlänge, welches durch drei Accumulatoren gespeist wurde. Ausserdem wurde vereinzelt ein grosser Inductionsapparat (II) von etwa 30 cm Funkenlänge verwendet; den Primärstrom lieferten fünf Accumulatoren. Vielfach benutzte ich auch den Entladungsstrom eines Condensators (I) von 0,00131 Mikrof., der durch den Inductionsapparat I, oder den eines Condensators (II) von 0,00434 Mikrof., welcher durch den Inductionsapparat II geladen wurde; dabei war die Leydener Flasche parallel zur Geisslerröhre geschaltet.

Zur Beobachtung der Spectra diente ein kleiner lichtstarker Spectralapparat schwacher Dispersion von Steinheil; die Lage der Linien konnte auf einer Scala abgelesen werden. Zur Untersuchung des Zeeman'schen Phänomens benutzte ich ein Stufengitter, welches mir von Hrn. Hauswaldt, Magdeburg, freundlichst zur Verfügung gestellt war. Dasselbe bestand aus 20 Glasplatten von 10 mm Stärke, die um je 1 mm zurückgeschoben waren. Das Licht wurde, bevor es auf den Spalt des Stufengitterapparates fiel, durch einen kleinen Hülfsapparat mit einem Prisma constanter Abweichung zerlegt. Die Messungen an den Linien wurden, nachdem das Ocular entfernt war, mit Hülfe eines Mikroskopes mit Mikrometerscala gemacht.

III. Die Aenderungen der Spectra im Magnetfelde.

Bei der Benutzung der Geisslerröhren stellte sich heraus, dass die Heliumröhren durchweg in einem vorzüglichen Zustande, die käuflich bezogenen dagegen vielfach stark durch fremde Gase verunreinigt waren. Sie zeigten zum Teil gar nicht das Angegebene, sondern Stickstoff-, Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydspectrum. Ich führe sie deshalb nur bei den letzteren auf.

Totale Aenderungen der Spectra, wie sie Aubel[1]) angiebt, habe ich bei meinen Untersuchungen nicht finden können. Zu diesen wurde meist Inductorium I oder Condensator I verwendet. Das Linienspectrum des Heliums bleibt fast völlig ungeändert, wird nur lichtschwächer; auch das des Wasserstoffs bleibt im grossen und ganzen ungeändert; bei einem Druck bis zu etwa 8 mm Quecksilber herab, wo es wenig intensiv ist, wird es in Magnetfeldern von 8000—12000 Gauss lichtstärker, bei grösseren Feldstärken wieder schwächer. Bei geringeren Drucken ist es intensiv und verliert sofort im Magnetfelde an Intensität. Die Spectra von Brom, Jod, Schwefel, Quecksilber und teilweise auch Siliciumfluorid werden lichtstärker; auffallend ist dies namentlich beim Jod. Die Bandenspectra (Stickstoff, Kohlenwasserstoff und teilweise Kohlenoxyd) werden im Magnetfelde sehr lichtschwach oder verschwinden völlig. An ihre Stelle tritt meist das Quecksilberspectrum. Beim Argon treten fast nur Intensitätsänderungen auf; etwaige Verunreinigungen verschwinden meist im Magnetfeld, doch kommt häufig die gelbe Natriumlinie hervor. Bekanntlich unterscheidet man bei demselben drei verschiedene Spectra: 1. das sogenannte rote, 2. das blaue und 3. das von Eder und Valenta[2]) beschriebene, welches dem Spectrum ähnelt, das beim Ueberschlagen von Funken entsteht. Das erstere erhält man bei 1—8 mm Druck, das zweite bei etwas geringeren, wenn man der Geisslerröhre einen Condensator parallel schaltet und das dritte bei ganz hohen Drucken (50—200 mm) unter denselben Bedingungen. Durch die einzelnen Röhren war des-

1) E. van Aubel, l. c.

2) Eder u. Valenta, Denkschr. d. Wien. Akad. IIa p. 64. 1896.

halb die Verwendung von Inductorium oder Entladung des Condensators vorgeschrieben. Da der Inductionsapparat I, namentlich bei hohen Drucken, nicht mehr ausreichte, wurde das Inductorium II oder der Condensator II verwendet. — Mit Aubel möchte ich die Aenderungen der Spectra im Magnetfeld dem wachsenden Widerstand des Gases zuschreiben.

Die Entladungen des Condensators verhalten sich vielfach so, wie die des Inductoriums in stärkeren Magnetfeldern. Bei der Verwendung des Inductoriums II sind zwar die Spectra für gewöhnlich lichtstärker, doch ist dieser Unterschied in grossen Magnetfeldern nur noch gering. — Im Folgenden gebe ich die Resultate, wie ich sie mit den einzelnen Röhren erhalten:

1. Wasserstoff, zwei Röhren. Die blaue Linie wird intensiver wie die rote, was mit Dongier's[1]) Beobachtung übereinstimmt, dass die rote Linie geschwächt wird. Das Spectrum verliert an Intensität.

2. Wasserstoff unter verschiedenem Druck in ein und derselben Röhre.

a) Druck 28,8—9,5 mm. Während zu Anfang nur die rote und blaue Linie vorhanden, kommt im Magnetfeld noch die violette Linie hervor, dazu das zweite Linienspectrum des Wasserstoffs; in stärkeren Feldern noch die gelbe Natriumlinie. Bei Feldern bis 12000 Gauss wird das Spectrum intensiver, bei stärkeren wieder lichtschwächer.

b) Druck 8,2—6,1 mm. Das Spectrum ist intensiv; es zeigt das erste und zweite Linienspectrum. Im Magnetfelde wird das Spectrum lichtschwächer; in starken Feldern ist nur noch die rote und blaue Wasserstoff- und die gelbe Natriumlinie vorhanden. Bei 6,1 mm zeigt die Röhre schon grünes Kathodenlicht.

3. Helium, neue Röhren, Druck 0,2—6,2 mm. Das Spectrum wird lichtschwächer, es bleiben die starken Linien, die gelbe am intensivsten. Die als Verunreinigungen in einigen Röhren vorhandenen Kohlenoxydbanden verschwinden im Magnetfeld. — Bei Entladungen des Condensators kommen feine Linien im Blau und Violett hervor, welche im Magnet-

1) R. Dongier, l. c.

felde bleiben. Die Heliumlinien verschwinden bis auf die gelbe.

4. Stickstoff, drei Röhren. Die Stickstoffbanden verlieren an Intensität, auch bei Entladungen des Condensators; dafür treten Quecksilberlinien auf.

5. Jod. Das Spectrum wird lichtstärker (ähnlich, als wenn man die Entladung des Condensators benutzt), namentlich gewinnen die grünen Linien an Intensität. Die Capillare leuchtet im Magnetfeld grün (vorher weiss).

6. Brom. Das Spectrum wird intensiver, namentlich die grünen und blauen Linien; dazu treten feine Linien im Rot auf. Diese Erscheinungen kommen schon in schwachen Magnetfeldern, nachher ändert sich das Spectrum weniger. Die Entladung des Condensators gleicht der des Inductoriums im Magnetfelde.

7. Cyan. Der Widerstand wächst nahezu auf das 25 fache. Das Spectrum wird ausserordentlich lichtschwach; es treten feine Linien im Grün, Blau und Violett auf.

8. Schwefelwasserstoff. Die Röhre zeigt zunächst nur das Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffspectrum. Beide werden im Magnetfelde durch das Linienspectrum des Schwefels und einige Quecksilberlinien verdrängt; die Capillare wird gleichzeitig grün. Bei der Entladung des Condensators erfolgt dies schon in schwächeren Magnetfeldern.

9. Schwefeltrioxyd. Das sehr schwache Linienspectrum des Schwefels gewinnt im Magnetfelde an Intensität; dazu kommen einige Quecksilberlinien. Die Entladung des Condensators zeigt wenig Unterschied.

10. Methan, zwei Röhren. Die Röhre zeigt das Wasserstoff- und das Kohlenwasserstoffspectrum. Ersteres verhält sich wie bei 1., letzteres wird durch das Quecksilberspectrum verdrängt.

11. Kohlenoxyd, drei Röhren. Das Spectrum erleidet nur Intensitätsänderungen als Ganzes. Es treten einige Quecksilberlinien auf. Bei der Entladung des Condensators wird das Kohlenoxydspectrum vollständig durch Quecksilber verdrängt.

12. Siliciumfluorid. Im Magnetfelde sind mehr feine Linien zu unterscheiden, ausserdem wird es lichtschwächer, mit Aus-

nahme des Violett, das sehr intensiv bleibt. Bei der Entladung des Condensators wird auch dieses lichtschwächer, dagegen bleibt das Grün verhältnismässig intensiv.

13. Argonröhren:

I. 7 mm Druck; Inductorium I. Die Röhre zeigt ein schwaches erstes Argon- und Quecksilberspectrum. Beide werden im Magnetfeld intensiver.

II. 0,7 mm Druck; Condensator I. Die Röhre zeigt ein intensives zweites Argonspectrum. Dasselbe wird schwächer; dazu tritt die gelbe Natriumlinie auf.

IIa. Condensator II. Auch hier kommt die gelbe Natriumlinie hervor, dagegen gewinnt das Argonspectrum an Intensität.

III. Druck nicht bekannt; Condensator I. Die Röhre zeigt nur Wasserstoff-, Stickstoff- und Quecksilberspectrum, war 8000 Gauss an Wasserstoff-, das zweite Argonspectrum und die gelbe Natriumlinie. Die Argonlinien werden lichtstärker.

IIIa. Condensator II zeigt keinen Unterschied.

IV. Condensator I. Die Röhre zeigt ein schwaches erstes Argon- und Stickstoffspectrum, bei 4000 Gauss zeitweise das zweite Argon- und Stickstoff-, von 8000 Gauss an nur das zweite Argonspectrum.

IVa. Condensator II zeigt keinen Unterschied.

V. Condensator I. Das intensive zweite Argonspectrum wird schwächer; es tritt die gelbe Natriumlinie auf.

Va. Condensator II. Die Entladung ist intermittirend.

VI. 5 mm Druck. Inductorium II. Die Röhre zeigt Stickstoff-, ein schwaches Argon- und ein intensives Quecksilberspectrum, welches im Magnetfelde noch an Intensität gewinnt.

VIa. Condensator II. Die Röhre zeigt das dritte Argonspectrum auf intensivem continuirlichen Grunde und Quecksilberspectrum, welches bald verschwindet. Sonst treten keine wesentlichen Aenderungen auf.

VII. Druck 190 mm. Inductorium II. Die Röhre zeigt Wasserstoffspectrum und Kohlenbanden. Das Spectrum bleibt fast völlig ungeändert.

VIIa. Condensator II. Die Röhre zeigt das dritte Argonspectrum auf intensivem continuirlichen Grunde; die brechbareren Teile gewinnen an Intensität.

VIII. Condensator II. Die Röhre zeigt das dritte Argonspectrum auf intensivem continuirlichen Grunde, daneben Wasserstoffspectrum. Im Magnetfelde werden die Wasserstofflinien ausserordentlich breit; vom Argonspectrum gewinnen die kürzeren Wellenlängen an Intensität; es tritt die gelbe Natriumlinie auf.

IV. Der Potentialzuwachs im Magnetfelde.

Das Potential, welches nötig war, die Geisslerröhren zum gleichmässigen Leuchten zu bringen, wurde mit Hülfe eines denselben parallel geschalteten Funkenmikrometers mit Kugeln von etwa 0,5 cm Radius gemessen. Die den Schlagweiten entsprechenden Potentiale wurden der Tabelle in Kohlrausch's „Lehrbuch der praktischen Physik" entnommen. Eine Aenderung des Potentiales war nicht zu bemerken, wenn man die Geisslerröhre zwischen die Pole des nicht erregten Elektromagneten brachte, was mit den Beobachtungen von Witz[1]) nicht im Einklang steht. Bei der Messung der Länge der Funkenstrecke muss man darauf achten, dass man stets mit zu kleinen Schlagweiten beginnt, und dann die Kugeln weiter entfernen, damit erst einmal die Luft durchbrochen wird und man so gleichmässigere Bedingungen hat. Ich fand häufig, dass das Potential im Magnetfelde von der Stromrichtung abhängt, erkläre es aber damit, dass die Röhre nicht völlig symmetrisch und senkrecht zu den Kraftlinien stand.

Die folgenden Tabellen geben die Potentiale in elektrostatischen Einheiten. Es bedeutet dabei *i* intermittirende Entladung, K. E., dass keine Entladung mehr übergeht in der Röhre. Die erste Tabelle giebt die Potentiale bei Verwendung der Inductorien, die zweite dieselben bei der Entladung des Condensators. Bei letzterer wächst das Potential schneller und scheint sich einer Grenze zu nähern, bei welcher eine

1) A. Witz, l. c.

Gas		Druck	0	4000	6000	8000	12000	16000	19000	20000 G.	Induct.	Bemerkungen
1. H_2	I	—	6,7	—	—	22,0	29,0	41,0	59,0	59,0	I	
	II	—	9,4	—	—	17,2	24,4	33,0	45,0	45,0	I	
2. H_2		28,8 mm	18,0	—	—	36,0	41,0	44,0	51,5	53,0	I	In derselben Röhre
		24,1	14,0	—	—	27,0	35,0	40,0	52,0	54,0	I	
		19,7	10,2	—	—	21,2	31,0	51,0	56,0	57,0	I	
		14,4	10,2	—	—	22,4	31,0	42,0	48,0	51,5	I	
		9,5	10,2	—	—	20,0	32,0	42,0	46,0	49,0	I	
		8,2	9,0	—	—	16,4	28,0	39,0	49,0	50,0	I	
		6,1	11,5	—	—	20,0	41,0	55,0	59,0	59,0	I	
3. He	I	0,2	73,0	32,8 mm	K. E.	—	—	—	—	—	I	
	II	0,4	61,0	86,0	16,7 mm	Funken b.	11000 G.	—	—	—	I	
	III	0,4?	12,0	—	—	84,0	90,0?	14,0 mm *i*	14,0 mm *i*	14,0 mm *i*	I	
	IV	0,5?	15,6	—	—	86,5	22,6 mm	K. E.	—	—	I	
	V	2,7	6,6	—	—	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	I	
	VI	5,0	8,1	—	—	13,3	25,6	39,0	52,0	52,0	I	
	VII	5,0	13,3	—	—	—	24,4	37,0	37,0	37,0	I	
	VIII	6,0	6,6	—	—	12,0	18,4	28,2	29,0	32,0	I	
	IX	6,2	9,4	—	—	22,0	38,0	51,0	51,0	55,0	I	
4. N_2	I	—	9,4	—	—	29,0	43,0	51,0	61,0	69,0	I	
	II	—	9,4	—	—	12,0	17,2	29,0	31,0	35,0	I	
	III	—	3,3	—	—	19,6	23,2	24,4	31,0	31,0	I	
5. J		—	16,0	—	—	19,6	22,0	35,0	45,0	52,0	I	
6. Br		—	16,0	—	—	30,0	31,0	34,0	49,0	49,0	I	
7. Cy		—	10,8	—	—	57,0	57,0	57,0	89,0?	14,6 mm	I	
8. H_2S		—	8,1	—	—	25,6	31,0	40,0	59,0 *i*	59,0 *i*	I	
9. SO_3		—	13,3	—	—	31,0	31,0	40,0	40,0	40,0	I	
10. CH_4	I	—	23,2	—	—	63,0	80,0	15,6 mm	18,9 mm	21,3 mm	I	
	II	—	6,6	—	—	17,2	24,4	38,0	53,0	59,0	I	
11. CO	I	—	8,1	—	—	17,2	22,0	26,8	30,0	31,0	I	
	II	—	10,8	—	—	12,0	22,0	25,6	25,6	25,6	I	
	III	—	9,4	—	—	13,8	20,8	25,6	33,0	33,0	I	
12. $SiFl_6$		—	19,6	—	—	24,4	24,4	25,6	30,0	31,0	I	
13. Ar	I	7 mm	6,7	—	—	8,2	9,6	11,0	12,8	12,3	I	1. Ar-Spectrum
	VI	5	6,7	—	—	9,6	11,6	12,3	13,5	13,5	II	Hg- "
	VII	190	18,4	—	—	19,6	26,8	22,0	23,2	23,2	II	C- "

[redacted]

2. Potentiale bei Entladung des Condensators.

Gas	Druck	0	8000	12000	16000	19000	20000 G.	Cond.	Bemerkungen
H_2 I	—	9,4	31,0	31,0 *i*	K. E.	—	—	I	
H_2 II	—	8,1	29,0	32,0	33,0	33,0	37,0	I	
He II	0,4 mm	18,4	Schon bei 4000 G.		K. E	—	—	I	
He III	0,4?	13,3	K. E.	—	—	—	—	I	
He IV	0,5?	15,6	K. E.	—	—	—	—	I	
He V	2,7	5,1	K. E.	—	—	—	—	I	
He VI	5,0	6,6	K. E.	—	—	—	—	I	
He VII	5,0	10,8	—	34,0	34,0 *i*	42,0 *i*	42,0 *i*	I	
He VIII	6,0	8,1	34,0 *i*	K. E.	—	—	—	I	
He XI	6,2	9,4	K. E.	—	—	—	—	I	
N_2 I	—	12,0	34,0	41,0	41,0 *i*	K. E.	—	I	
N_2 II	—	6,6	20,8	25,6	35,0	35,0	35,0	I	
N_2 III	—	17,2	25,6	33,0	33,0	37,0 *i*	37,0 *i*	I	
J	—	18,4	32,0	36,0	36,0 *i*	36,0 *i*	36,0 *i*	I	
Br	—	20,8	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0	I	
Cy	—	19,0	K. E.	—	—	—	—	I	
H_2S	—	10,8	32,0	32,0 *i*	K. E.	—	—	I	
SO_3	—	14,6	37,0	37,0 *i*	37,0 *i*	37,0 *i*	37,0 *i*	I	
CH_4 I	—	9,4	49,0 *i*	49,0 *i*	K. E.	—	—	I	
CH_4 II	—	8,1	31,0	34,0	59,0	39,0 *i*	39,0 *i*	I	
CO I	—	9,4	23,2	34,0	38,0	38,0	38,0	I	
CO II	—	9,4	23,2	32,0	32,0	35,0	35,0	I	
CO III	—	8,1	29,0	38,0	38,0	38,0	38,0	I	
$SiFl_6$	—	22,0	35,0	38,0	41,0	41,0	41,0	I	
Ar II	0,7 mm	8,2	31,0	36,0	41,0	41,0	41,0	I	2. Ar-Spectr.
Ar IIa	0,7	13,5	25,6	38,0	45,0	47,0	47,0	II	2. „
Ar III	—	6,7	16,0	23,2	26,8	30,0	32,0	I	2. „ [1])
Ar IV	—	5,2	19,6	26,0	40,0	40.0	40,0	I	2. „ [2])
Ar V	—	8,2	36,0	42,0	43,0	43,0	43,0	I	2. „
Ar VIa	5 mm	16,0	17,2	17,2	17,2	17.2	17,2	II	3. „
Ar VIIa	190	31,0	34,0	35,0	36,0	37,0	37,0	II	3. „
Ar VIII	—	44,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	II	3. Ar-, H_2-Sp.

1) Zu Anfang nur H_2-, N_2-, Hg-Spectrum.
2) Zu Anfang 1. Ar-, N_2-Spectrum.

Steigerung des Magnetfeldes kein Anwachsen des Potentiales mehr zur Folge hat.

Bei Wasserstoff, welchen ich in derselben Röhre bei verschiedenen Drucken beobachtete, nimmt das Potential zunächst im allgemeinen mit abnehmendem Druck ab, um dann von etwa 7 mm an plötzlich wieder zu steigen; gleichzeitig zeigt die Röhre grünes Kathodenlicht. Es scheint also, als wenn es einen günstigsten Druck giebt, bei welchem die Entladung mit einem Potential erfolgt, das einen kleinsten Wert darstellt.

Knochendöppel[1]) giebt eine empirische Formel, welche einen Zusammenhang zwischen dem Potentialzuwachs D im Magnetfelde M darstellt, von der Form

$$\frac{D}{M} = a + b\,M,$$

wo a und b positive Constanten sein sollen und b nur eine kleine Grösse, sodass in erster Annäherung D/M constant sein soll. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Quotienten D/M, soweit mir sichere Werte des Potentiales aus meinen Beobachtungen vorlagen, d. h. soweit ich nicht in der Tabelle, welche zur Länge der Funkenstrecke das zugehörige Potential giebt, extrapoliren musste. Es ergiebt sich aus derselben, dass für die meisten Gase D/M in erster Annäherung constant ist, dass es bei der Entladung des Condensators dagegen abnimmt.

Dieser Regel fügen sich Jod und Cyan nicht, bei Jod wächst dieser Quotient, bei Cyan verläuft er vollkommen unregelmässig und ist sehr gross. Eine Erklärung für diese Abweichung vermag ich nicht zu geben. Die Constante a variirt von Röhre zu Röhre und hängt ausserdem vom Druck des Gases ab; die Constante b ist stets eine kleine Grösse. Zuweilen zeigt der erste der Quotienten D/M einen von den anderen abweichenden Wert, was vielleicht durch Druckänderungen infolge Absorption des Gases durch die Elektroden oder infolge Erwärmung der Röhre verursacht ist.

1) C. Knochendöppel, l. c.

Gas		$\frac{D}{M}\cdot 10^4$ Inductorium	$\frac{D}{M}\cdot 10^4$ Condensator
1. H_2	I	19, 18, 21, 28, 26	—
	II	10, 13, 15, 19, 18	26, 18, 15, 13, 13
2. H_2	28,8 mm	22, 19, 16, 18, 17	—
	24,1	16, 17, 16, 20, 20	—
	19,7	14, 17, 25, 24, 23	—
	14,4	15, 17, 20, 20, 21	—
	9,5	12, 18, 20, 18, 19	—
	8,2	9, 16, 19, 21, 20	—
	6,1	11, 25, 27, 25, 24	—
3. He	VI	7, 15, 19, 23, 22	—
	VIII	7, 10, 10, 12, 13	—
	IX	16, 24, 23, 22, 23	—
4. N_2	I	25, 28, 26, 27, 29	28, 24
	II	3, 6, 12, 11, 13	18, 16, 18, 11, 11
	III	8, 8, 7, 9, 9	11, 13, 10, 10, 10
5. J		5, 5, 12, 15, 18	17, 15
6. Br		18, 13, 11, 18, 17	—
7. Cy		58, 33, 28, 41	—

Gas		$\frac{D}{M}\cdot 10^4$ Inductorium	$\frac{D}{M}\cdot 10^4$ Condensator
8. H_2S		22, 19, 20, 26, 26	—
9. SO_2		22, 15, 17, 14, 14	—
10. CH_4	I	50, 62	—
	II	13, 15, 19, 24, 26	29, 22, 19
11. CO	I	12, 12, 12, 11, 11	17, 20, 18, 15, 15
	II	2, 9, 9, 7, 7	17, 19, 14, 13, 13
	III	5, 9, 10, 12, 12	26, 25, 19, 16, 15
12. $SiFl_6$		6, 4, 4, 6, 6	16, 13, 12, 10, 9
13. Ar	I	2, 2, 3, 3, 3	—
	II	—	29, 23, 21, 18, 17
	II a	—	15, 20, 20, 18, 17
	III	—	12, 14, 13, 12, 12
	IV	—	18, 17, 22, 18, 17
	V	—	35, 28, 22, 18, 17
	VI	4, 4, 4, 4, 3 [1]	2, 1, 1, 1, 1
	VII	2, 2, 2, 3, 2 [2]	4, 3, 3, 3, 3
	VIII	—	1, 1, 1, 1, 0

1) Röhre zeigt Hg-Spectrum. 2) Röhre zeigt C-Spectrum.

Knochendöppel giebt dann weiter eine Formel für den Zusammenhang zwischen Potentialzuwachs, Stärke des Magnetfeldes und dem Druck des Gases, P, von der Form

$$\frac{D}{M} = \alpha + \frac{\beta}{P},$$

wo α und β wieder positive Constante. Diese Formel sagt aus, dass D/M mit abnehmendem Druck wächst. In nachfolgender Tabelle gebe ich die Mittel der Quotienten D/M der Wasserstoffröhre, welche ich bei verschiedenen Drucken beobachtet habe. Soweit dieselben nicht durch Beobachtungsfehler getrübt sind, ergiebt sich das obige Resultat.

Druck	28,8	24,1	19,7	14,4	9,5	8,2	6,1
$\frac{D}{M} \cdot 10^4$	18	18	21	19	17	19	22

V. Das Zeeman'sche Phänomen.

Bei geringen Drucken ist das Zeeman'sche Phänomen nicht gut zu erhalten, da im Magnetfelde das Licht zu sehr an Intensität verliert. Bei zu hohen Drucken werden die Linien im Magnetfeld breit und diffus, sodass man auch hier kein Zeeman'sches Phänomen beobachten kann. Am besten eignet sich ein — für jedes Gas anderer — mittlerer Druck, mit noch im Magnetfelde scharfen, schmalen und intensiven Linien. Dieser beträgt für Helium etwa 5 mm. Dies Resultat wurde auch an der roten Wasserstofflinie beobachtet, doch war mit derselben das Zeeman'sche Phänomen nicht so gut scharf ausgeprägt zu erhalten. — Vielfach erleiden die Linien im Magnetfeld eine Verbreiterung, welche an die durch Drucksteigerung verursachte erinnert. — Bei geeignetem Druck tritt das Zeeman'sche Phänomen beim Helium schon bei verhältnismässig schwachen Feldern (8000 Gauss) deutlich auf. Bei Bandenspectren war es nicht möglich, diesen Einfluss des Magnetfeldes nachzuweisen. Im Jodspectrum fanden sich Verbreiterungen.

Bei Verwendung des Inductoriums II wurden die Linien infolge der übergehenden grösseren Energiemenge breiter, sodass das Zeeman'sche Phänomen schlechter zu beobachten war. Bei zu kleinem Inductionsapparat sind die Spectra

wiederum zu lichtschwach. Man muss deshalb ein Inductorium wählen, welches intensive und dabei doch schmale scharfe Linien liefert.

Durch das Stufengitter erschien die rote Wasserstofflinie ohne Magnetfeld stets doppelt, soweit sie nicht zu breit und verwaschen war; beide Componenten hatten nahezu gleiche Intensität. Dieselbe Erscheinung ist kürzlich von Blythswood und Allen[1]) beobachtet. Die gelbe Quecksilberlinie war nur doppelt, während sie, falls man eine Quecksilberbogenlampe nach Lummer benutzt, durch das Stufengitter in fünf, die gelbgrüne in sechs, die blaue in fünf und die violette in vier Componenten gespaltet wird; die grüne Linie ist nur einfach.

Im Folgenden gebe ich die Beobachtungen an den einzelnen Röhren. Die Messung der Abstände der Componenten wurde in der oben angegebenen Weise vorgenommen. Einen ungefähren Maassstab zur Umrechnung auf Wellenlängen erhält man daraus, dass der Abstand der beiden Glieder der gelben Heliumdoppellinie 1,9 Scalenteile betrug, wie sich durch wiederholte Messung ergab. — Soweit im Folgenden nicht anders bemerkt, ist stets das Inductorium I verwendet.

Bei Beobachtung parallel zu den Kraftlinien sind die Componenten circular polarisirt, die eine links, die andere rechts herum, bei Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien sind sie linear polarisirt, und zwar die mittlere senkrecht zu den beiden äusseren.

1. *Wasserstoff*, Röhre I und II. Die rote und blaue Linie zeigt nur Verbreiterung und ist meist so schwach, dass Polarisation nicht nachzuweisen ist. Senkrecht zu den Kraftlinien giebt die rote Linie bei Röhre II ein Triplet mit schwacher, partieller, linearer Polarisation.

2. *Wasserstoff* unter verschiedenem Druck in derselben Röhre. Druck 45—20 mm. Die Linien werden im Magnetfelde so schwach, dass nichts zu erkennen ist.

Druck 20—7 mm. Die Linien werden verbreitert oder zeigen ein (schlecht ausgeprägtes) Doublet ($\parallel$ zu den K. L.) und Triplet ($\perp$ zu den K. L.).

1) Blythswood u. Allen, Nature 65. p. 79. 1901.

Druck 7—1 mm. Die Linien verschwinden im Magnetfeld, sind noch sonst sehr lichtschwach.

3. *Helium*:

a) Röhre I, zu lichtschwach (Druck 0,2 mm).

b) Röhre II (Druck 0,4 mm). Bei 4000—8500 Gauss giebt die gelbe Linie ein Doublet (|| zu den K. L.); Polarisation. Senkrecht zu den Kraftlinien ist sie bei 4000 Gauss verbreitert und giebt bei 8000 Gauss ein schlechtes Triplet; Polarisation. Die anderen Linien sind zu lichtschwach.

c) Röhre III (Druck 0,4 mm; wahrscheinlich geringer). Die Röhre ist nur bei ganz schwachen Feldern (4000 Gauss) zu untersuchen; die gelbe Linie zeigt dann Verbreiterung und Polarisation. Bei grösseren Feldern ist sie zu lichtschwach. Die anderen Linien sind zu wenig intensiv.

d) Röhre IV (Druck 0,5 mm; wahrscheinlich geringer). Wie c).

e) Röhre V (Druck 2,7 mm). Die rote, gelbe und grüne Linie giebt (|| zu den K. L.) bei 8000—12000 Gauss ein Doublet; Polarisation. Bei 4000 Gauss sind sie (⊥ zu den K. L.) verbreitert, bei 8000 Gauss zeigen sie ein Triplet und Polarisation.

f) Röhre VI (Druck 5,0 mm). I. Parallel zu den Kraftlinien. Die rote, gelbe, grüne, die schwächere, mehr nach dem Violett zu gelegene grüne, die blaue und violette Linie gaben ein Doublet; Polarisation. Es ist der Abstand der beiden Componenten für die gelbe und grüne Linie bei 8000 Gauss 2,0 Sct., bei 12000 Gauss 3,0 Sct., bei 16000 Gauss etwa 5 Sct., bei 20000 Gauss etwa 5,5—6 Sct. II. Senkrecht zu den Kraftlinien. Die oben erwähnten sieben Linien sind bei 4000 Gauss verbreitert und polarisirt, bei grösseren Feldern zeigen sie ein Triplet und Polarisation. Es ist der Abstand der beiden äusseren Componenten für die gelbe und grüne Linie bei 8000 Gauss 1,5 Sct., bei 12000 Gauss 2,5 Sct., bei 16000 Gauss etwa 3 Sct., bei 20000 Gauss etwa 3,5 Sct. Mit wachsendem Magnetfelde wurden die Erscheinungen immer bedeutend lichtschwächer.

g) Röhre VII (Druck 5,0 mm). I. Parallel zu den Kraftlinien. Wie bei f), doch sind die Erscheinungen nicht ganz so scharf. II. Senkrecht zu den Kraftlinien. Die rote, gelbe

und grüne Linie verhalten sich wie bei f), bei den übrigen ist nur noch Verbreiterung zu erhalten. Bei Verwendung des Inductoriums II (∥ zu den K. L.) wird die Erscheinung schlechter, da die einzelnen Componenten zu breit sind. Bei der roten Linie befand sich ausserdem an der Stelle der ursprünglichen eine ganz schwache, an welcher Polarisation nicht nachzuweisen war. Es wäre möglich, dass sie von Licht herrührt, welches nicht das Magnetfeld passirt hat, doch scheint dies nach der Versuchsanordnung ausgeschlossen.

h) Röhre VIII (Druck 6,0 mm). Das Phänomen ist hier nicht mehr so gut zu verfolgen, wie bei f) und g), da die Linien in starken Magnetfeldern zu schwach und breit (diffus) werden. Bei Magnetfeldern bis zu 12000 Gauss verhalten sich die Linien angenähert wie bei den beiden vorhergehenden Röhren, doch ist die Erscheinung bei weitem nicht so scharf ausgeprägt.

i) Röhre IX (Druck 6,2 mm). Für diese Röhre gilt im verstärkten Maasse das unter h) erwähnte.

4. *Stickstoff*, Röhre I. Es ist kein Einfluss des Magnetfeldes zu finden, auch nicht bei Verwendung des Inductoriums II. Das Spectrum ist sehr lichtschwach.

5. *Jod.* Parallel zu den Kraftlinien zeigen die stärksten grünen Linien ein Doublet und Polarisation, senkrecht dazu sind fünf Linien im Gelbgrün und Grün verbreitert und zum Teil polarisirt. Bei Verwendung von Inductorium II sind die Linien im Magnetfeld zu breit und schwach.

6. *Brom*, 7. *Cyan*, 8. *Schwefelwasserstoff*, 9. *Schwefeltrioxyd*, 10. *Methan*, 11. *Kohlenoxyd* sind sämtlich zu lichtschwach.

12. *Siliciumfluorid.* Es ist mit Sicherheit nichts zu constatiren.

13. *Argon.*

I. *Die drei Argonspectra.* Das erste Argonspectrum (Röhre I), ist zu lichtschwach, beim zweiten Spectrum (Röhre IIa, III, IV und Va) werden die Linien sofort breit und diffus, beim dritten (Röhre VIa, VIIa, VIII) sind die Linien so schwach im Verhältnis zu dem intensiven continuirlichen Grund, dass man nur letzteren im Stufengitter wahrnimmt.

II. *Kohlenspectrum* (Röhre VII). Es sind im Stufengitter keine scharfen Linien zu erhalten.

III. *Quecksilberspectrum* (Röhre VI). Die gelbe, grüne und violette Linie geben (‖ zu den K. L.) ein Doublet; Polarisation. Senkrecht zu den Kraftlinien ist die gelbe Linie verbreitert, die grüne liefert ein Triplet; Polarisation. Bei Verwendung des Condensators (Röhre VIIa) sind die Linien schon ausserhalb des Magnetfeldes zu breit. Dies beweist wieder, dass man eine geeignete Entladung wählen muss, wenn man das Zeeman'sche Phänomen bei Gasen erhalten will. Bei Condensatorentladung sind die Linien meist schon so breit, dass sie das ganze Gesichtsfeld ausfüllen, oder aber sie werden im Magnetfeld breit und diffus. Darum war auch beim Argon kein Zeeman'sches Phänomen zu erhalten.

Resultate.

Die Gasspectra erleiden im Magnetfeld Aenderungen, sowohl (hauptsächlich) an Intensität, wie auch in ihrem Aussehen. Linienspectra erleiden meist nur geringere Intensitätsänderungen, Bandenspectra werden fast stets durch das Quecksilberspectrum verdrängt. Diese Aenderungen werden hervorgerufen durch das Anwachsen des Widerstandes der Gase im Magnetfeld. Die dafür von Knochendöppel aufgestellten Formeln werden bestätigt. Bei der Entladung des Condensators nähert sich das Potential im Magnetfeld einer Grenze. Das Zeeman'sche Phänomen ist bei den meisten Gasen sehr schwer (Wasserstoff und Jod) oder gar nicht zu beobachten. Helium zeigt es dagegen in ausgezeichneter Weise, namentlich in Feldern von 8000—12000 Gauss, wenn man ein geeignetes Inductorium verwendet und den Druck des Gases in geeigneter Weise wählt. Auch Quecksilber in Geisslerröhren liefert ein gutes Zeeman'sches Phänomen, wenn auch nicht so scharf ausgeprägt, wie unter günstigen Bedingungen beim Helium.

Bei den Versuchen wurde ich von den Herren cand. Wallstabe und Schmiederjost unterstützt. Zum Schluss sei mir noch gestattet, Hrn. Hauswaldt für die liebenswürdige Ueberlassung des Stufengitters, sowie Hrn. Prof. Dr. Dorn für seine freundliche Hülfe meinen Dank auszusprechen.

Halle a/S., den 20. März 1902.

(Eingegangen 16. April 1902.)

[redacted]

10. *Photographie der ultraroten Spectren der Erdalkalimetalle;*
von Hans Lehmann.

Vorliegende Arbeit schliesst sich an die vor einem Jahre in den Annalen der Physik erschienene über die ultraroten Spectren der Alkalimetalle[1]) eng an, indem sie nur die weitere Verarbeitung des bei den damaligen Untersuchungen gewonnenen Materiales vorstellt.

Bezüglich der einschlägigen Literatur, der photochemischen Präparation der ultrarot-empfindlichen Platten, der Lichtquelle, der Strahlenfilter und des Gitterspectralapparates, und endlich der Messmethode und der Berechnung der Wellenlängen muss auf die frühere Abhandlung verwiesen werden. Ferner sei hier gleich auf die Taf. II der veröffentlichten Arbeit verwiesen, in der sich die Figg. 3—6 auf vorliegende Abhandlung beziehen. Demnach erübrigt es nur noch, die Resultate der Berechnungen der Wellenlängen und die sich daran knüpfenden Ergebnisse für die Gesetzmässigkeit der Spectren zu erörtern.

Wie in der früheren Abhandlung sind die Resultate in Tabellen zusammengestellt.

Die erste Columne enthält die Wellenlängen bis zum Anschluss an die von den Herren Kayser und Runge gemessenen Linien.

In der zweiten Columne sind die nach den Photographien geschätzten Intensitäten der Linien verzeichnet, wobei zur Bezeichnung der stärksten Intensität die Zahl 1, zur Bezeichnung der schwächsten die Zahl 4 gewählt wurde. Die Sensibilisationscurve der benutzten Platten ist bei der Schätzung möglichst berücksichtigt worden.

Die dritte Columne enthält die Fehler der einzelnen Messungen der ultraroten Linien, diese Werte sind aus den mittleren Messungsfehlern der zum Vergleich benutzten blauen Eisenlinien II. Ordnung durch Multiplication mit 2, oder bei Uebereinanderphotographiren der II. und III. Ordnung durch Multiplication mit $^3/_2$ abgeleitet.

---

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 633. 1901.

In den folgenden Columnen sind die Resultate früherer Untersuchungen über ultrarote Linienspectren zum Vergleich herangezogen worden.

Dabei kommen bezüglich der Photographie die Forschungen Abney's[1]) in Betracht.

In der nächsten Columne sind die auf phosphorographischem Wege erhaltenen Resultate H. Becquerel's[2]) verzeichnet.

Die nächste Columne enthält die Resultate der vorzüglichen Untersuchung von P. Lewis[3]) im ultraroten Energiespectrum.

Die letzte Columne giebt die von den Herren Kayser und Runge[4]) mit Hülfe ihrer Seriengleichungen berechneten Linien an, welche den hier beobachteten entsprechen.

I. Calcium.[4])

λ	*J*	*F*	Abney	Becquerel	Lewis	Ber.	Sonne
—	—	—	—	—	—	1220	—
—	—	—	—	Band von 888	—	1187	—
—	—	—	—	bis 883	—	1180	866,14
866,210	2		860	Band von 876	866,20	—	854,18
854,308	1	} 0,038	850	bis 858	854,19	—	849,70
849,920	3		—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	766,34	—	—
761,234	4 *u*[5])	} 0,044	—	—	—	—	—
760,074	4 *u*		—	—	—	—	—
732,295	2		—	—	—	—	—
719,983	1	} 0,005	—	—	—	—	—
714,645	3		—	—	—	—	—
683,350	4	} 0,005	—	—	—	—	—
678,285	4		—	—	—	—	—
676,702	1		—	—	—	—	—
671,447	3	} 0,018	—	—	—	—	—
676,698	2		—	—	—	—	—
657,193	2	0,056	—	—	—	—	—
650,802	3	0,018	—	—	—	—	—

1) W. Abney, Phil. Mag. (5) **7.** p. 313. 1879; Proc. Roy. Soc. **32.** p. 413. 1881.

2) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. **30.** p. 45. 1883.

3) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **2.** Nr. 2. 1895.

4) Vgl. Taf. II, Fig. 3.

5) *u* = unscharf nach beiden Seiten.

Das Calciumspectrum wurde durch Verdampfen von Carbonat oder Chlorid im galvanischen Bogen erzeugt. Die Expositionszeit betrug bis zu 30 Min.

Die intensiven Linien bei 866 und 854 hat zuerst Abney photographirt, giebt ihre Wellenlängen aber nur ungefähr an. Auch Becquerel scheint diese Linien phosphorographisch beobachtet zu haben, denn das von ihm gemessene Band von 876—858 entspricht wohl den beiden Linien. Ausserdem hat Becquerel noch ein Band von 888 bis 883 gefunden, das ausser ihm niemand weiter beobachtete.

Die Wellenlänge 854,308 stimmt mit der von P. Lewis berechneten anscheinend nicht gut überein. Aus der Zeichnung seiner Energiecurve folgt aber, dass die intensiven Linien bei seiner Versuchsanordnung 3—4 $\mu\mu$ breit waren, und demnach die Abweichungen der hier gefundenen von seinen Werten innerhalb dieser Breite liegen.

Dieser Forscher hat noch eine ziemlich intensive Calciumlinie bei 766,34 $\mu\mu$ beobachtet, welche ich weder optisch noch photographisch im Calciumspectrum entdecken konnte. Selbst Aufnahmen dieser Gegend des Spectrums in der III. Ordnung waren erfolglos, die eine eventuelle Trennung dieser Linie von dem immer mit erscheinenden K_a herbeiführen sollte.

Die folgenden Linien des Calciumspectrums sind sämtlich bisher noch nicht beobachtet worden, soviel mir bekannt ist.

Aufnahmen des ultraroten Sonnenspectrums über dem Calciumspectrum gleicher Ordnung[1]) machen es sehr wahrscheinlich, dass die drei Calciumlinien bei 866, 854 und 849 $\mu\mu$ mit den starken Sonnenlinien $X_{\rm I}$, $X_{\rm II}$, $X_{\rm III}$ coincidiren.

Auch ist auf diesen Aufnahmen zu erkennen, dass die Intensitätsverhältnisse genannter Linien in beiden Spectren dieselben sind. Abney giebt für $X_{\rm I}$, $X_{\rm II}$ und $X_{\rm III}$ in seinem Verzeichnis das Intensitätsverhältnis 5:5:5 an, wobei er mit 5 die grösste Intensität ausdrückt. Die von Abney gemessenen Wellenlängen der Sonnenlinien stimmen allerdings mit den hier beobachteten nicht gut überein. Indessen ist hier zu berücksichtigen, dass die Angaben Abney's sich auf das Ångström'sche System beziehen, während den zur vorliegen-

1) Vgl. Taf. II, Fig. 4.

den Messung benutzten Eisenlinien das Bell'sche System zu Grunde liegt.

Mit Hülfe der von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Seriengleichungen kann nur ein Calciumtriplet bei etwa 1200 $\mu\mu$ berechnet werden, das bisher noch niemand fand.

Bekanntlich finden sich in den Spectren der Elemente der II. Mendelejeff'schen Gruppe Triplete. Auch aus den hier gefundenen Linien kann man Triplete ausscheiden, die sich jedoch nicht in bekannte Serien einreihen lassen.

Das erste Triplet wird gebildet durch die Linien

$$\left.\begin{matrix}866,210\\854,308\\849,920\end{matrix}\right\}\text{ mit den Schwingungsdifferenzen }\left\{\begin{matrix}\nu_1 = 1608,4\\ \nu_2 = 604,3\end{matrix}\right\}\ \nu_1/\nu_2 = 2,66.$$

Das zweite Triplet besteht aus den Linien

$$\left.\begin{matrix}782,295\\719,983\\714,648\end{matrix}\right\}\text{ mit den Schwingungsdifferenzen }\left\{\begin{matrix}\nu_1 = 2335,2\\ \nu_2 = 1037,4\end{matrix}\right\}\ \nu_1/\nu_2 = 2,25.$$

Dazwischen liegt noch ein Paar nach beiden Seiten unscharfer Linien:

$$\left.\begin{matrix}761,234\\760,074\end{matrix}\right\}\text{ mit der Schwingungsdifferenz }\nu = 200,5.$$

Die Quotienten der Schwingungsdifferenzen dieser Triplete sind $\nu_1/\nu_2 = 2,66$ bez. 2,25, während dieser Quotient nach den Untersuchungen von Kayser und Runge für die Triplete der beiden Nebenserien gleich 2,03 bez. 1,97 ist. Genannte Forscher haben aber im sichtbaren Calciumspectrum Triplete gefunden, für welche dieser Quotient ebenfalls abweicht. Er beträgt für diese Triplete, welche sich nicht in die Serien einreihen liessen, 2,03, 1,57 und 1,54.

Ordnet man diese Triplete mit den hier neu gefundenen nach Wellenlängen, so ergiebt sich folgende Reihe:

Triplet bei λ =	ν_1/ν_2 =	Triplet bei λ =	ν_1/ν_2 =
860	2,66	482	1,54
730	2,25	458	1,57
560	1,57	430	2,03
526	1,54	409	1,54

Diese Reihe enthält anscheinend eine Serie von Tripleten, für welche die Quotienten der Schwingungsdifferenzen mit zunehmender Schwingungszahl oder mit abnehmender Wellenlänge abnehmen. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit findet sich wieder bei den Doppellinien der Hauptserien der Alkalien, bei welchen die Schwingungsdifferenzen mit der Wellenlänge abnahmen. Es ist wahrscheinlich, dass sich aus der Reihe genannter Triplete heraus die noch fehlende Hauptserie des Calciumspectrums bilden lässt.

II. Strontium.[1])

λ	J	F	Becquerel	Lewis	Ber.	Anschluss an K. u. R.	$\varDelta$
Spuren	—	—	1098	1032,68	1409	—	—
Spuren	—	—	1003	1091,16	1335	—	—
—	—	—	—	—	1302	—	—
—	—	—	961	—	—	—	—
—	—	—	870	—	—	—	—
725,444	3	0,024	—	—	—	—	—
723,210	3		—	—	—	—	—
716,802	3		—	—	—	—	—
707,034	2		—	—	—	—	—
689,337	3	0,006	—	—	—	—	—
688,069	1		—	—	—	—	—
679,219	1	0,039	—	—	—	—	—
675,421	4	0,057	—	—	—	—	—
670,810	4		—	—	—	—	—
664,405	3	0,024	—	—	—	—	—
661,692	3		—	—	—	—	—
655,019	3	0,006	—	—	—	655,053	−0,234
654,627	4		—	—	—	—	—
650,407	1		—	—	—	650,417	−0,010

Zur Erzeugung des Strontiumspectrums wurde meist Carbonat verwandt.

P. Lewis und Becquerel haben bei etwa 1100 $\mu\mu$ zwei Strontiumlinien gefunden. An dieser Stelle waren auf der photographischen Platte nur zwei schwache Schatten zu erkennen, die jedoch nicht messbar waren. Becquerel giebt in seiner Liste noch zwei Strontiumlinien bei 961 und 870 $\mu\mu$

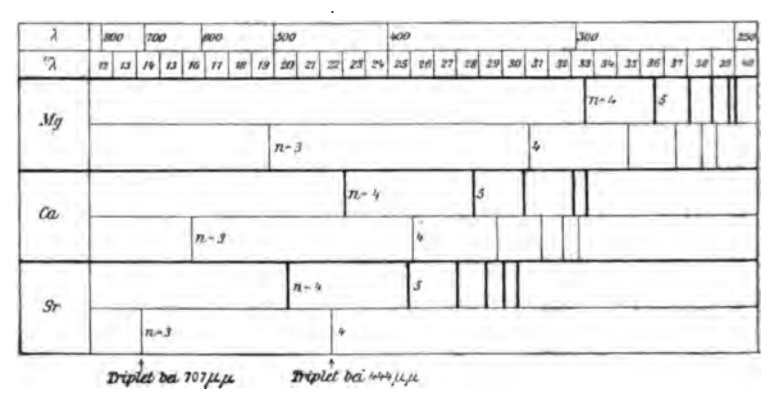
1) Vgl. Taf. II, Fig. 5.

an. Diese Linien wurden bereits von P. Lewis erfolglos gesucht, auch ich habe sie nicht finden können, obwohl die Platten für diese Spectralgegend eine relativ hohe Empfindlichkeit besitzen.

Für die Gesetzmässigkeit des Strontiumspectrums ergiebt sich folgende Betrachtung. Drei der hier gefundenen stärksten Linien bilden ein Triplet, welches dieselben Schwingungsdifferenzen aufweist, wie die Triplete der bekannten Nebenserie, die im Mittel 394,0 bez. 185,9 betragen. Dieses Triplet ist:

$$\left.\begin{array}{r}707{,}039\\688{,}069\\679{,}219\end{array}\right\}\text{ mit den Schwingungsdifferenzen }\left\{\begin{array}{l}\nu_1 = 389{,}8\\\nu_2 = 189{,}4\end{array}\right\}\ \nu_1/\nu_2 = 2{,}06.$$

In beistehender Figur ist nach Kayser und Runge aufgezeichnet, wie sich die homologen Serien der Gruppe Mg, Ca, Sr von einem Element zum anderen verschieben. Dabei



ist von jedem Triplet der besseren Uebersicht wegen immer nur die Linie grösster Wellenlänge eingetragen, und zwar proportional ihrer Schwingungszahl. Die ersten Nebenserien sind durch *starke*, die zweiten durch schwache Striche dargestellt.

Ein Blick auf diese Figur lehrt nun, dass oben genannte Linien das erste Triplet mit der Ordnungszahl $n = 3$ einer zweiten, bisher noch unbekannten Nebenserie bilden. Das zweite Triplet mit der Ordnungszahl $n = 4$ dieser Serie wird gebildet durch die von den Herren Kayser und Runge gemessenen Linien:

$$\left.\begin{array}{r}448{,}822\\436{,}187\\432{,}660\end{array}\right\}\text{ mit den Schwingungsdifferenzen }\left\{\begin{array}{l}\nu_1 = 394{,}4\\\nu_2 = 186{,}9\end{array}\right\}\ \nu_1/\nu_2 = 2{,}11.$$

Hier scheint die Serie abzubrechen, wenigstens gelang es mir nicht, aus weiteren bekannten, nicht in die erste Nebenserie aufgenommenen Linien die neue Serie zu erweitern.

Gleichwohl aber kann man die Gleichungen der neuen Nebenserie aufstellen. Sie lauten für die drei Componenten der Triplete:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31226 - 120300\, n^{-2} - 301000\, n^{-4},$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 31618 - 120300\, n^{-2} - 301000\, n^{-4},$$
$$10^8 \lambda^{-1} = 31806 - 120300\, n^{-2} - 301000\, n^{-4}.$$

Hierin ist $n = 3$ und 4 zu setzen.

Die Constanten dieser Seriengleichung folgen recht gut der Gesetzmässigkeit, welche die Constanten der Elementgruppe Mg, Ca, Sr zeigen, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

	I. Nebenserie			II. Nebenserie		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
Mg	39 796	130 398	1 432 090	39 837	125 471	518 781
Ca	33 920	123 547	961 696	34 041	120 498	346 097
Sr	31 031	122 328	837 473	**31 226**	**120 300**	**301 000**

Ausser dem Linienspectrum besitzt das Strontium noch ein sich über das Linienspectrum lagerndes Bandenspectrum[1]), dessen scharfe Kanten nach der Seite der grösseren Wellenlängen liegen. Folgende Tabelle giebt die Wellenlängen dieser Kanten an.

	λ	Berechnet	Δ
k_0	688,069	Zur Berechnung der Constanten benutzt	—
k_1	673,942		—
k_2	662,589	660,8	+ 1,8
k_3	648,225	648,2	± 0,0
k_4	636,316	Zur Berechnung der Constanten benutzt	—
k_5	624,237	625,1	− 0,9

Bekanntlich lässt sich die Schwingungszahl der Kanten eines Bandenspectrums durch folgende Gleichung darstellen:

$$a_i = a_0 + \alpha . i + \beta i^2,$$

worin hier $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ist. Die numerischen Werte der Constanten ergaben sich zu

$$10^8 \lambda^{-1} = a_i = 145340 + 3055\, i - 25\, i^2.$$

1) Vgl. Taf. II, Fig. 5.

III. Baryum.[1])

λ	J	F	λ	J	F
892,104	3		742,096	3	
886,850	4	0,038	741,651	2	
880,622	4		739,528	3	
865,938	4		739,061	1	
858,570	4	0,032	737,718	3	0,080
856,392	1		737,305	3	
851,824	4		735,714	4	
832,826	4		732,528	4	
828,908	3	0,050	728,292	3	
826,994	4		728,025	1	
821,298	1		722,992	3	
816,416	3		722,728	1	
815,220	3		721,096	3	
812,260	4		720,584	3	
809,760	4		719,799	3	
807,774	4	0,030	719,452	2	0,080
806,336	4		715,651	3	
802,108	3		713,312	2	
798,452	3		712,396	3	
796,170	3		712,085	1	
794,124	3		710,871	2	
791,264	3		708,876	2	
790,628	1	0,016	706,872	3	
787,888	3		706,128	1	
774,216	3		704,958	3	
780,096	4		703,909	4	
778,238	1		703,092	4	
776,990	4	0,052	698,887	4	0,036
775,424	3		698,497	3	
772,504	4		696,541	4	
771,006	2		696,163	3	
770,659	3		694,156	3	
769,465	4		692,788	3	
767,281	1		687,390	3	
766,845	4		686,664	2	
764,457	1		686,130	4	
763,815	2		685,626	3	0,060
763,353	3	0,038	684,140	3	
761,136	3		683,184	3	
758,863	3		682,626	4	
748,992	3		680,931	3	
748,531	2				
746,176	3				
745,723	2				

1) Vgl. Taf. II, Fig. 6.

Bei Erzeugung des Baryumspectrums wurde Chlorid dem Carbonat vorgezogen. Die Expositionszeit für die Linien längster Wellen betrug bis zu 40 Min.

Das Baryumspectrum ist ausserordentlich linienreich. Schon die Herren Kayser und Runge hatten bei ihren Untersuchungen bis zur Wellenlänge 667 $\mu\mu$ 85 neue Baryumlinien gefunden, an die sich bis weit ins Ultrarot die in vorliegender Arbeit 85 weiteren neuen Linien schliessen.

Die starken Linien des roten Baryumspectrums sind so intensiv, dass ich die Linie bei 821 $\mu\mu$ noch mit dem Fernrohr habe messen können.

Betrachtungen über die Gesetzmässigkeit des Baryumspectrums haben noch zu keinem definitiven Resultate geführt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Nach den in diesen Annalen[1]) beschriebenen Methoden wurden im Ultrarot und äussersten Rot photographirt, gemessen und berechnet 13 neue Calciumlinien, 12 neue Strontiumlinien und 85 neue Baryumlinien.

2. Für die Gesetzmässigkeit der Spectren ergab sich beim Calcium analog den Hauptserien der Spectren der Alkalien eine Reihe von Tripleten, deren Quotienten der Schwingungsdifferenzen mit der Wellenlänge abnehmen.

3. Beim Strontium wurde die zweite Nebenserie gefunden und ihre Gleichung aufgestellt.

München, April 1902.

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 638. 1901.

(Eingegangen 29. April 1902.)

11. *Unterkühlung und Krystallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe;*
von Karl Schaum und Friedrich Schoenbeck.

I. *Die Metastabilitätsgrenze.* Das S-förmige (zwischen den Scheitelpunkten gelegene) Stück der Thomson-van der Waals'schen Curve für den Uebergang dampfförmig-flüssig entspricht bekanntlich nichtrealisirbaren, *labilen* Zuständen; die auf beiden Seiten angrenzenden bis zu den Inhomogenitätspunkten reichenden Curvenstücke repräsentiren Gebiete, innerhalb welcher sich der Körper nicht in dem für die gegebenen Verhältnisse beständigsten, sondern in einem an freier Energie reicheren *metastabilen*[1]) Zustand befindet. Solche metastabile Zustände lassen sich natürlich nur bei Abwesenheit jeglicher Spur einer beständigeren Phase des betreffenden Stoffes erhalten; aber selbst unter dieser Bedingung ist es keineswegs immer möglich, die *Metastabilitätsgrenze*, d. h. den einem der Scheitelpunkte entsprechenden Zustand zu erreichen, bei welchem *spontane* Umwandlung eintreten müsste; denn eine solche wird auch innerhalb des eigentlichen metastabilen Gebietes durch mancherlei Umstände erzwungen; beispielsweise werden unterkühlte Dämpfe durch Elektronen, durch Staubpartikel etc. zur Condensation gebracht.[2])

Ostwald[3]) nimmt an, dass für den Uebergang flüssig-(oder gelöst)-fest ganz analoge Verhältnisse bestehen, dass also z. B. der Schmelzfluss eines Körpers sich zwischen dem Gefrierpunkt und einer tiefer gelegenen Temperatur im metastabilen Gebiet befinde, bei weiterer Abkühlung aber in einen labilen Zustand gelange und alsdann spontan krystallisiren

1) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 302. 1897. Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2. (2) p. 349. 773. 1897—99.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887; R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890; F. Richarz, Wied. Ann. 59. p. 593. 1896; W. Lemme, Inaug.-Diss. Greifswald 1901.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 301. 1897; Lehrb. d. allg. Chemie 2. (2) p. 291. 394. 1897.

müsse. Hier sind aber die Umstände, welche die Metastabilität aufheben, noch viel mannigfaltiger, als bei den unterkühlten Dämpfen. So lässt sich beispielsweise Benzophenon bei ca. 46°, d. h. 2° unterhalb seines Gefrierpunktes bei völliger Keimfreiheit durch mechanische Einflüsse zur Krystallisation zwingen, auch krystallisirt es häufig in völliger Ruhe bei Temperaturen von 40—42°[1]); andererseits haben unsere neueren Versuche gezeigt, dass bisweilen sogar bei −80° noch keine Krystallbildung eintritt, sodass sich manche Proben durch unsere gebräuchlichen Kältemischungen nicht zum Krystallisiren bringen lassen.

Die *Metastabilitätsgrenze* für Schmelzflüsse ist also nicht nur von der Natur der Stoffe, sowie vom Druck, sondern auch von mancherlei anderen Umständen abhängig, deren Aufklärung noch aussteht.

II. *Methoden der Unterkühlung.* Es ist nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse, die günstigsten Bedingungen für eine möglichst starke und andauernde Unterkühlung von Schmelzflüssen festzustellen. Trotzdem, wie bereits gesagt wurde, die meisten Umstände, welche eine Verschiebung der Metastabilitätsgrenze herbeiführen, uns noch unbekannt sind, lassen sich doch einige allgemeine Gesichtspunkte gewinnen. Allerdings ist zu beachten, dass ebenso, wie die Neigung zur Unterkühlung für die einzelnen Stoffe ausserordentlich variirt, auch keineswegs die günstigsten Bedingungen für alle Schmelzflüsse die nämlichen sein werden; doch darf man aus der Fülle der älteren und neueren Beobachtungen als besonders geeignete Umstände für die Unterkühlung die folgenden ansehen:

1. *Geringe Substanzmenge* und *geringe Berührungsfläche* mit dem angrenzenden System; die freiwillige Krystallisation beginnt meist (wenn nicht immer) an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gefäss, oder an festen Partikelchen, welche sich in dem Schmelzfluss befinden. Bisweilen lässt sich beobachten, dass bei Wiederholung des Versuches die Krystallisation von der nämlichen Stelle ausgeht, wie vorher.

2. *Möglichste Ruhe*; dass durch Erschütterung leicht Krystallisation herbeigeführt wird, ist bekannt; es ist aber zu be-

---

1) K. Schaum, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 722. 1898.

achten, dass durch die Erschütterung die Berührungsfläche zwischen Schmelzfluss und Gefäss geändert wird (vgl. 1).

3. *Langsame Abkühlung*; bei plötzlichem Temperaturwechsel erstarren viele Schmelzen äusserst leicht; vielleicht spielt die Convection hierbei eine Rolle (vgl. 2). Aber nicht bei allen Substanzen ist langsames Abkühlen der Unterkühlung günstig.[1])

Während sich diese Forderungen im allgemeinen leicht erfüllen lassen, kann man die das metastabile Gebiet einengenden „*kritischen Stellen*" der Gefässwände nicht a priori meiden; es ist aber die Frage, ob diese „kritischen Stellen" nicht etwa durch irgend welche Kunstgriffe unschädlich zu machen sind; und das scheint in der That — wenn auch nur in beschränktem Umfang — der Fall zu sein.

III. *Versuche mit Benzophenon.* Die meisten unserer Versuche wurden mit *Benzophenon* angestellt, einmal, weil die Neigung zur Unterkühlung bei diesem Stoff eine mittlere ist, und weil ferner die metastabile krystallisirte Form des *monotrop-dimorphen* Körpers sich nur ziemlich schwierig herstellen lässt, und bei früheren Versuchen auffällige Beobachtungen über ihre Bildungsweise und ihr Verhalten gemacht worden waren.[2])

Eine grössere Anzahl von Reagensgläsern wurde nach sorgfältigem Reinigen (Ausblasen mit Wasserdampf etc.) mit ca. 0,5 cm^3 geschmolzenen Benzophenons versehen und dann zugeschmolzen. Die Gefässe wurden mittels Gummibandes auf Cylinder von starkem Drahtnetz befestigt und gänzlich in das Wasser des Thermostaten eingetaucht. Das Erkalten geschah nach dem Abdrehen der Heizflammen im Thermostaten selbst; als Kältemischung wurde — da in Eis-Kochsalz meist noch keine Krystallisation der unterkühlten Proben eintrat — vornehmlich Aether-Kohlendioxyd verwendet; bisweilen trat schon beim Einstellen in diese Mischung, gewöhnlich aber erst nach dem Herausnehmen aus derselben Krystallbildung ein. Ob die stabile rhombische Form (Schmelzpunkt 48°) oder die metastabile monokline Modification (Schmelzpunkt 28°) entstanden war, konnte leicht aus dem Krystallhabitus erkannt

1) Vgl. die Beobachtungen von O. Bachmetjew, Phys. Zeitschr. **3**. p. 195. 1902.

2) Th. Zincke, Lieb. Ann. **159**. p. 379. 1871; K. Schaum, Lieb. Ann. **300**. p. 214. 1898.

werden, wurde aber der Sicherheit halber stets noch durch Schmelzpunktscontrole festgestellt.

Im allgemeinen zeigt jedes Gefäss ein bestimmtes Verhalten; ein Teil der Proben hat grosse, ein anderer eine sehr geringe, ein dritter eine mittlere Neigung zur Unterkühlung bez. zur Bildung der metastabilen Form; doch ändert bisweilen ein Gefäss während der Versuchsreihe seinen Charakter. In den folgenden Tabellen (vgl. p. 656 u. 657) sind einige unserer Beobachtungen dem Gesamtresultat nach verzeichnet.[1]

Die Schlüsse, welche wir zunächst aus diesen Resultaten ziehen, sind folgende:

Die Unterkühlung wird begünstigt a) durch *hohes Erhitzen* des Schmelzflusses über den Gefrierpunkt *in sehr erheblichem* Grad; b) durch die *längere Dauer des Erhitzens* in *erheblichem* Grad; c) durch die *Häufigkeit der Schmelzungen* in *geringerem* Grad; d) durch die *Anwesenheit von Beimischungen* (Alkohol) in *beträchtlichem* Grad, falls die Erhitzungstemperatur eine niedrige war. Die Substanz war bei den Reihen 4—6 nicht im Vacuum getrocknet und enthielt daher noch Spuren der Mutterlauge.

Die starken Schwankungen in den Versuchsergebnissen, wie sie in Reihe 1 und 2 auftreten, sind zum grössten Teil jedenfalls auf die beim Einführen in die Kältemischung etc. unvermeidlichen Erschütterungen und die damit verbundenen Aenderungen der Grenzschicht (vgl. l. p. 653) zurückzuführen.

Die unter a) bis c) angegebenen Einwirkungen können nun die Unterkühlung durch zwei verschiedene Aenderungen des Systems begünstigen: 1. durch die *Vernichtung der „kritischen Stellen“*, 2. durch eine *Aenderung der Eigenschaften des Körpers* selbst.

Da in manchen Gefässen die Unterkühlung bereits nach wenigen Schmelzungen auftritt, während sie in anderen selbst nach häufigem Erhitzen auf hohe Temperatur nicht zu erreichen ist, wird durch jene Einwirkungen ohne Zweifel eine teilweise Vernichtung der kritischen Stellen stattfinden. Da aber andererseits häufig in solchen Gefässen, deren Inhalt grosse Neigung zur Unterkühlung zeigt, durch Erschütterung oder durch Ein-

1) Vgl. F. Schoenbeck, Inaug.-Diss. Marburg 1901.

Tabelle I.

Reines Benzophenon.

Versuch:	Zahl der Gefässe:	Unterkühlt:	Stabil:	Metastabil unbeständig:	Metastabil beständig:	Metastabil sehr beständig:
Reihe 1. Erhitzung: 15 Min. auf 50—52°.						
I.	20	2	2	—	—	—
II.	20	2	2	—	—	—
III.	20	1	1	—	—	—
IV.	20	3	3	—	—	—
V.	20	2	2	—	—	—
VI.	20	3	3	—	—	—
VII.	20	6	6	—	—	—
VIII.	20	2	2	—	—	—
IX.	20	6	5	1	—	—
X.	20	5	4	1	—	—
XI.	20	3	3	—	—	—
XII.	20	6	5	1	—	—
XIII.	20	3	1	2	—	—
Reihe 2. Erhitzung: 3 Stunden auf 50—52°.						
I.	20	17	16	—	—	—
II.	19	7(+1)*)	8	—	—	—
III.	20	9	6	3	—	—
IV.	20	16	14	2	—	—
V.	20	8	7	1	—	—
VI.	20	8	7	1	—	—
VII.	20	10	9	1	—	—
Reihe 3. Erhitzung: 15 Min. auf 100°.						
I.	40	40	25	12	1	2
II.	37	36	22	13	1	(2)*)
III.	35	35	25	—	6	4(+2)*)

*) Vom vorhergehenden Versuch in diesem Zustand.

NB. Manche der Gefässe sind beim Schmelzen gesprungen und mussten beseitigt werden.

Tabelle II.

Benzophenon mit geringem Alkoholgehalt.

Versuch:	Zahl der Gefässe:	Unterkühlt:	Stabil:	Metastabil unbeständig:	Metastabil beständig:	Metastabil sehr beständig:
Reihe 4. Erhitzung: 15 Min. auf 50—52°.						
I.	20	5	5	—	—	—
II.	20	7	5	—	1	1
III.	19	8	6	—	2	(1)*)
IV.	17	7	8	—	4	—
V.	20	10	7	1	2	—
VI.	20	18	8	—	2	1
VII.	17	11 (+2)*)	8	—	3	1 (+1)*)
VIII.	18	14 (+1)*)	8	—	8	2 (+1)*)
IX.	17	13 (+1)*)	9	—	1	2 (+2)*)
X.	16	12 (+1)*)	9	—	4	(3)*)
XI.	18	17	14	—	1	1 (+2)*)
XII.	15	14 (+1)*)	13	—	2	(9)*
Reihe 5. Erhitzung: 3 Stunden auf 50—52°.						
I.	20	9	6	2	1	—
II.	—	18	12	—	—	—
III.	19	13 (+1)*)	8	2	1	3
IV.	17	17	15	—	2	(3)*)
V.	19	13	10	2	—	1
Reihe 6. Erhitzung: 15 Min. auf 100°.						
I.	40	38	21	5	4	8
II.	32	32	18	3	7	4 (+7)*)

*) Vom vorhergehenden Versuch in diesem Zustand.

NB. Manche der Gefässe sind beim Schmelzen gesprungen und mussten beseitigt werden.

führen von Fremdkörpern (Sand etc.) keine Krystallisation zu erzielen ist, muss man annehmen, dass auch eine Veränderung der Eigenschaften des Körpers selbst eingetreten ist, welche den Schmelzfluss gegen kritische Stellen widerstandsfähiger macht. In besonders hohem Grade scheint dies bei dem alkoholhaltigen Benzophenon der Fall zu sein. Die Empfindlichkeit unterkühlter Schmelzflüsse gegen kritische Stellen scheint bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum zu haben.[1]) Dieses Gebiet muss man bei der Unterkühlung rasch überschreiten.

O. Lehmann[2]) hat die Ansicht ausgesprochen, „dass auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefässes noch eine Schicht fester Substanz von nur molecularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt nötig ist". Diese auch aus theoretischen Gründen schwer zu motivirende Auffassung hat in Anbetracht der Thatsache, dass die Krystallisationstemperatur für frisch geschmolzene Substanz in fast jedem Gefäss eine andere ist, wenig Wahrscheinlichkeit.

Wir möchten die Schlüsse aus unseren Unterkühlungsversuchen in folgende Form fassen:

Durch längeres hohes Erhitzen werden 1. die das metastabile Gebiet einengenden kritischen Stellen in der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und angrenzendem System in erheblichem Maasse unschädlich gemacht; 2. die Eigenschaften des geschmolzenen Benzophenons in einem die Unterkühlung begünstigenden Sinne verändert.

IV. *Das amorphe Benzophenon.* Bisweilen lässt sich der Schmelzfluss des Benzophenons auf die Temperatur des Aether-Kohlendioxydgemisches abkühlen, ohne dass Krystallisation eintritt. Es bildet alsdann eine starre Masse von beträchtlicher Härte; bei dem Erstarren in der Kältemischung reisst es sich zum Teil von den Gefässwänden los und erhält zahlreiche Risse; diese Vorgänge sind von lebhaftem Geräusch begleitet. Man sieht am Benzophenon also leicht, wie ein chemisches Individuum continuirlich in den amorphen „festen" Zustand übergehen kann und wie wenig zweckmässig die übliche Teilung der Aggregatzustände in „Fest", „Flüssig" und „Gasförmig"

1) Vgl. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 441. 1898.
2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 659. 1900.

ist. Viel zweckmässiger, auch mit Rücksicht auf die flüssigen Krystalle, erscheint die Trennung: „Krystallisirt“, „Amorph“ und „Gasförmig“.[1])

V. *Bildung und Beständigkeit der metastabilen Modification des Benzophenons.* Nach einem bekannten Satz von Ostwald[2]) müsste aus dem Schmelzfluss zunächst stets die metastabile Form entstehen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall; vielmehr krystallisirt aus frischgeschmolzenem Benzophenon fast immer die stabile Modification. Aehnliche Ausnahmen von dem Satz vom Erstauftreten der unbeständigsten Form finden sich beim Hexachlorketodihydrobenzol, Menthol, Dinitrochlorbenzol, Triphenylmethan[3]) sowie auch beim Schwefel.[4]) Die von Ostwald betonte Erklärungsmöglichkeit, dass sich zunächst die metastabile Form bilde, aber schnell von der stabilen aufgezehrt werde, ist bei der grossen Wachstumsgeschwindigkeit mancher Formen gegenüber der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit derselben nicht immer anwendbar. Unseres Erachtens sind die Ausnahmen von der Ostwald'schen Regel folgendermaassen zu erklären:

Während unter idealen Bedingungen die Metastabilitätsgrenze für die metastabile Form bei höherer Temperatur liegt, als diejenige für die stabile Form, kann durch geeignete kritische Stellen die Grenze für letztere über diejenige für die unbeständigere Modification verschoben werden, und somit die stabile Form zuerst krystallisiren. Die Krystallisation der verschiedenen Modificationen wird also durch kritische Stellen verschiedenartiger Beschaffenheit ausgelöst.

Es ist ohne weiteres verständlich, dass alle diejenigen Umstände, welche die Neigung zur Bildung der stabilen Form

1) Vgl. K. Schaum, Arten der Isomerie 1897; vgl. dazu O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 702. 1900. Die Ansicht Lehmann's (l. c. p. 703), dass alle amorphen Körper Gemenge seien, erscheint nach dem oben Gesagten unhaltbar; die zuerst von W. Ostwald (Grundriss der allgemeinen Chemie p. 146. 1890) gegebene Erklärung der amorphen Körper als Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung trifft ohne Zweifel für die meisten Fälle zu (vgl. K. Schaum, l. c. p. 33).

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 289. 1897; Lehrb. d. allg. Chem. 2. (2) p. 345. 1897.

3) K. Schaum, Lieb. Ann. 308. p. 36. 1899; Marburger Sitzungsberichte Nr. 6. 1901.

4) R. Brauns, Neues Jahrb. f. Min., Beilage-Bd. 13. p. 39. 1900.

vermindern, auch die Entstehungsmöglichkeit des metastabilen Benzophenons erhöhen. Dagegen müssen unsere Beobachtungen über die *Beständigkeit* der erhaltenen metastabilen Proben in hohem Grade auffallend erscheinen.

In den Tabellen ist die Rubrik „Metastabil" in drei Gruppen geteilt; unter „unbeständig" sind die Proben gerechnet, welche sich sofort nach ihrer Bildung in die stabile Form umlagerten; unter „beständig" diejenigen, welche sich $^1/_4$—1 Stunde lang hielten, unter „sehr beständig" endlich diejenigen, welche nach 1 Stunde noch unverändert waren; eine freiwillige Umwandlung trat bei diesen Proben nur noch ausnahmsweise ein.

Wir ersehen aus den Tabellen, dass die oben unter a) bis d) angeführten Umstände, darunter in hohem Maasse Punkt d) (Anwesenheit von Alkohol) die Beständigkeit der metastabilen Modification steigert. Während die „beständigen" Proben durch äussere Einflüsse, wie Klopfen an das Gefäss, Anfeilen desselben etc. meist sofort zur Umwandlung veranlasst werden, sind die „sehr beständigen" Proben oft so wenig empfindlich gegen derartige Eingriffe, dass sie sich ohne Veränderung aus den Gefässen herausnehmen, in einem Mörser zerkleinern, ja mit dem Hammer auf dem Amboss bearbeiten lassen!

Diese Thatsachen lassen kaum einen Zweifel darüber bestehen, dass von den beiden Möglichkeiten 1. Vernichtung kritischer Stellen, 2. Aenderung der Eigenschaften des Körpers, vornehmlich der zweite Vorgang das Beständigwerden des metastabilen Benzophenons bedingt. Diese Annahme wird vollends durch zahlreiche Versuche mit metastabilem Benzophenon bewiesen, von denen nur die folgenden hier mitgeteilt werden sollen:

1. Zwei Gefässe, in denen bei früheren Versuchen das Benzophenon immer stabil erstarrt war, wurden durch Alkohol von der Substanz befreit und nach dem Trocknen mit geschmolzenem, „sehr beständigem" Benzophenon beschickt. In beiden Gefässen wurde wieder die metastabile Form erhalten.

2. Bei 55° geschmolzenes Benzophenon lässt sich nur sehr schwer durch Animpfen in die metastabile Modification überführen, welche alsdann „unbeständig" ist.

3. Auf 100° erhitztes Benzophenon giebt leicht beim Animpfen die metastabile Form.

4. Auf 300° erhitztes Benzophenon giebt beim Animpfen „sehr beständiges“ metastabiles Benzophenon, welches sich z. B. ohne Veränderung mit dem Pistill zerkleinern lässt.

5. Mischt man geschmolzenes stabiles und geschmolzenes metastabiles Benzophenon zu etwa gleichen Teilen, so entsteht bei der Krystallisation immer die stabile Form.

Aus diesen Versuchen müssen wir also schliessen: Die auffallende Beständigkeit des aus hocherhitztem Schmelzfluss erhaltenen metastabilen Benzophenons beruht auf einer durch die hohe Temperatur bedingten Aenderung der Eigenschaften der Substanz. Längeres schwaches Erhitzen der Flüssigkeit sowie häufige Schmelzungen sind von keinem wesentlichen Einfluss. Dagegen ist die Anwesenheit einer Spur Alkohol der Beständigkeit des metastabilen Benzophenons sehr günstig.

Die letzterwähnte Thatsache legte die Vermutung nahe, dass die Aenderung durch Erhitzen vielleicht in der Bildung eines günstig wirkenden Zersetzungsproductes des Benzophenons beruhe, doch hatte diese Annahme in Anbetracht der grossen Beständigkeit dieser Substanz und der niedrigen Erhitzungstemperatur wenig Wahrscheinlichkeit.

Da nun auch der Zusatz von sehr stark erhitztem Benzophenon, von Benzoësäure, von Diphenylmethan u. a. zu eben geschmolzenem Benzophenon zwar das Entstehen der metastabilen Modification begünstigte, aber keineswegs zur Bildung der „sehr beständigen“ Form führte, müssen wir jene Vermutung wohl völlig fallen lassen.

Welcher Art die Aenderung des Benzophenons durch Erhitzen ist, vermögen wir also zur Zeit nicht zu sagen.

Besonders hervorgehoben seien noch folgende Beobachtungen:

Das sehr beständige metastabile Benzophenon giebt nach völligem Schmelzen oft schon bei Zimmertemperatur und fast immer in Eis-Kochsalz wieder die metastabile Form. Die stabile Modification wurde bei diesen Versuchen nie erhalten.

Durch öfteres Schmelzen nimmt — wie bei dem stabilen Benzophenon — auch bei der metastabilen Form die Krystallisationsneigung ab, sodass häufig selbst in Aether-Kohlendioxyd keine Krystallbildung zu erzielen ist.

Wird das sehr beständige metastabile Benzophenon zur Umwandlung in die stabile Form gezwungen, so bildet sich nach dem Schmelzen meist die letztere.

In Anbetracht dieser Thatsachen könnte man wirklich zu folgenden von unseren bisherigen Ansichten über das Wesen des Polymorphismus gänzlich abweichenden Schlüssen kommen:

Die Schmelzflüsse des stabilen und des metastabilen Benzophenons sind verschieden.[1]) Durch öfteres Schmelzen und hohes Erhitzen bildet sich aus beiden ein zu starker Unterkühlung neigender Mittelzustand.

Diese Annahme teilen wir unter absichtlichem Verzicht auf jeden Erklärungsversuch vom moleculartheoretischen oder chemisch-dynamischen Standpunkt aus mit. Ferner sei hervorgehoben, dass nach unseren bisherigen Versuchen das auffallende Verhalten des Benzophenons keineswegs typisch für alle polymorphen Substanzen zu sein scheint, und dass bei vielen anderen Stoffen die Verhältnisse weit einfacher liegen. Wenn daher die von uns gezogenen Schlüsse teilweise zunächst nur für das Benzophenon gelten, so werden sie vielleicht doch als Wegweiser in einem augenscheinlich sehr verwickelten Gebiet einigen Nutzen bringen können.

Wir stellen die wichtigsten unserer Schlussfolgerungen im Folgenden nochmals kurz zusammen:

1. Die Metastabilitätsgrenze kann durch „kritische Stellen" auf hohe Temperaturen hinaufgeschoben werden.

2. Die „kritischen Stellen" sind von ungleicher Wirksamkeit, lösen die Krystallisation verschiedener Modificationen verschieden leicht aus, und können durch öfteres und höheres Erhitzen des Systems zum Teil unschädlich gemacht werden.

3. Das geschmolzene Benzophenon wird durch höheres Erhitzen in noch unerklärbarer Weise verändert und ist in diesem unveränderten Zustand gegen „kritische Stellen" weit unempfindlicher; ebenso ist die aus dem veränderten Schmelzfluss entstehende metastabile Modification gegen äussere Einflüsse in hohem Grade indifferent.

Marburg a/L.

1) Man würde sich also den älteren Ansichten von M. L. Frankenheim, A. Laubheimer u. a. wieder nähern. — Ob sich eine Verschiedenheit der Schmelzflüsse durch das Studium physikalischer Constanten (Krystallisationsgeschwindigkeit, moleculare Oberflächenenergie, Dielektricitätconstante etc.) nachweisen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

(Eingegangen 24. April 1902.)

12. *Unipolare Induction;* *von Edm. Hoppe.*

Nachdem ich in einer Reihe von Versuchen seiner Zeit nachgewiesen hatte[1]), dass die Edlund'sche Theorie der unipolaren Induction und die daraus abgeleitete Anwendung auf die Erde, wodurch die statische Ladung der Erde, Gewitter und Nordlicht erklärt werden sollten, unhaltbar sei und dass die Anwendung des Biot-Savart'schen Gesetzes in Verbindung mit dem Lenz'schen Gesetz auf die Vorgänge der unipolaren Induction eine widerspruchsfreie Erklärung der experimentellen Ergebnisse lieferte, ist längere Zeit hindurch über diese Frage nichts veröffentlicht worden. Durch die Bedenken des Hrn. Lecher[2]) gegen die übliche Erklärung einiger Rotationsversuche ist Hr. Hagenbach[3]) veranlasst worden, die Gültigkeit des Biot-Savart'schen Gesetzes bei Erklärung der Rotationserscheinungen und der Induction zu prüfen mit dem Resultat, dass die berechneten Werte mit den beobachteten in guter Uebereinstimmung sind. Die von einem Magnet von der Feldstärke f in einem Leiterelement ds, dessen Winkel mit der Feldrichtung s sei, inducirte elektromotorische Kraft de ist, wenn das Leiterelement mit der Geschwindigkeit v senkrecht zur Ebene $f\,ds$ bewegt wird, gegeben durch die Gleichung

$$de = f \cdot ds \cdot v \cdot \sin s.$$

Diese Gleichung setzt doch voraus, dass das Leiterelement gegen die Feldrichtung wirklich eine Bewegung ausführt und nicht etwa das Feld mit dem Leiter bewegt wird. Es handelt sich dabei also um eine relative Geschwindigkeit, nicht um absolute. Danach erscheint es ausgeschlossen, dass ein Magnet, welcher in Rotation oder sonstwie in Bewegung

1) E. Hoppe, Wied. Ann. 28. p. 478. 1886; 29. p. 420. 1886; 32. p. 297. 1887.
2) E. Lecher, Wied. Ann. 69. p. 781. 1899.
3) E. Hagenbach, Ann. d. Phys. 4. p. 288, spec. 262. 1901.

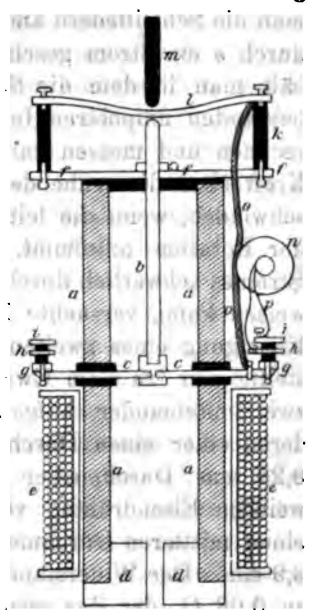
gesetzt wird, auf fest mit ihm verbundene Leiterteile eine elektromotorische Kraft ausüben sollte. Trotzdem hat die Frage, ob ein rotirender Magnet auf seiner Oberfläche Elektricitätsladung erzeuge, immer wieder Interesse gefunden, weil man damit hoffte eine Entscheidung treffen zu können zwischen den Vorstellungen der Molecularmagnete und der Molecularströme. In jüngster Zeit hat aus diesem Grunde Hr. Grotrian[1]) elektrostatische Messungen unternommen, welche insofern ein günstiges Resultat hatten, als es ihm gelang, in der schleifenden offenen Leitung eines Plücker'schen Apparates die freie Elektricität nachzuweisen. Dass damit keinerlei Entscheidung über den Sitz der elektromotorischen Kraft gegeben ist, spricht Hr. Grotrian selbst aus. Die Versuchsanordnung liess die Beantwortung dieser Frage gar nicht zu. Auch wenn die untersuchte Leitung den rotirenden Magneten nicht berührt hätte, würde mit einem etwaigen positiven Resultat keine Entscheidung herbeigeführt sein, denn wenn die Leitung vom Elektrometer zum Magneten mit AB bezeichnet wird, sodass B das dem Magneten zugewandte Ende ist, kann die auf A vorhandene Ladung sowohl durch die auf AB inducirte elektromotorische Kraft erzeugt sein, wenn die feste Leitung der Sitz der elektromotorischen Kraft ist, als auch durch Influenz, wenn die Oberfläche des Magneten elektrisch geladen ist, und die ruhende Leitung ohne elektromotorische Kraft bleibt. Man wird daher durch elektrostatische Messungen die Antwort auf jene Frage schwerlich finden. Dagegen glaube ich eine sichere Antwort dadurch zu erhalten, dass man versucht, einmal Strom in einer festen Leitung zu erzeugen und dann untersucht, ob derselbe Strom entsteht, wenn diese Leitung mit dem rotirenden Magneten rotirt. Würde der Sitz der elektromotorischen Kraft die rotirende Leitung sein, so muss, wenn Mitte des Magneten und Ende desselben durch einen mitrotirenden Draht verbunden werden, der Strom genau so gross sein, als wenn diese Verbindung in Ruhe gegen den rotirenden Magneten ist.

Bei der Frage, wie ein solcher Strom nachzuweisen ist, bietet sich naturgemäss die Inductionsspule als Hülfsmittel an.

---

1) O. Grotrian, Ann. d. Phys. 6. p. 794. 1901.

Ich construirte daher folgenden Apparat (vgl. beistehende Figur). Das schon bei den Untersuchungen 1886 benutzte Rohr aus weichem Eisen *a* von 305 g Gewicht bei 2,5 mm mittlerer Wandstärke wurde mittels des Fussstückes *d* isolirt auf die Axe eines Rotationsapparates gebracht und durch eine an einem festen Stativ angeschraubte Drahtspule *e* in seiner unteren Hälfte umschlossen, sodass die Röhre *a* ohne Reibung an der Innenwand der Spule rotiren konnte. Diese Spule besteht aus vier Lagen von je 32 Windungen eines 1,5 mm starken Kupferdrahtes, mit dem inneren Radius gleich 1,9 cm, dem äusseren 2,5 cm, sodass nach der Kohlrausch'schen Methode berechnet eine Stromfläche von 1958,4 cm² entsteht, während die directe Ausmessung beim Wickeln der Spule 1958,8 cm² ergeben hatte. Die obere Hälfte der Eisenröhre trägt ein von dem Magneten durch Hartgummi isolirtes Messinggerüst aus 3 mm starken Messingdrähten. Vier solche Drähte *c* sind seitwärts durch Hartgummihülsen in das Rohr geschoben und in einem kleinen Messingcylinder verschraubt, welcher in der Rotationsaxe den Draht *b* trägt, welcher die Röhre um 2 cm überragt. Die vier radialen Drähte *c* tragen an ihrem Ende einen 1 cm breiten Messingring *g*, auf diesen sind von ihm und untereinander durch Hartgummi isolirt zwei weitere Messingringe *h* und *i*, ebenfalls 1 cm breit, aufgeschraubt. An dem Draht *b*, welcher durch eine Hartgummiplatte in der Lage der Rotationsaxe gehalten wurde, war oberhalb des Magneten eine Messingscheibe *f* durch Schrauben befestigt, deren äusserer Rand den gleichen Radius hat wie der Ring *g* und die beiden Ringe *h* und *i*. Auf dieser Scheibe *f* wurden zwei Hartgummisäulen angebracht, welche eine 1 cm breite Messingfeder *l* tragen, welche das obere Ende von *b* um 1,5 mm überragt. Oberhalb dieser Feder *l* ist ein Hartgummistab *m* in einem seitwärts stehenden, festen Stativ so



angebracht, dass er in der Rotationsaxe, also in der Verlängerung von *b*, liegt und durch einen Druck mit dem Finger auf *l* herabgedrückt werden kann, sodass dann die Feder *l* den Draht *b* berührt. Auf *g* und *f* oder *h* und *i* können von einem seitwärts stehenden Stativ Messingschleiffedern, die durch Gummihülsen vom Stativ isolirt sind, schleifen.

Der Plan der Untersuchung war nun folgender. Lässt man die Schleiffedern am Rande von *g* und *f* schleifen, während durch *e* ein Strom geschickt wird und die Röhre rotirt, so erhält man in dem die Schleiffedern verbindenden Drahte den bekannten unipolaren Inductionsstrom, dessen Stärke man berechnen und messen kann. Ist der Sitz der elektromotorischen Kraft eben dies ruhende Drahtstück, so muss der Strom verschwinden, wenn die leitende Verbindung zwischen *f* und *g* an der Rotation teilnimmt. Da man das Verschwinden dieses Stromes schwerlich durch ein mitrotirendes Galvanometer nachweisen kann, versuchte ich den unipolaren Inductionsstrom zur Erzeugung eines zweiten Inductionsstromes zu benutzen. Ich stellte mir zu dem Zwecke eine Inductionsspule *n* her aus zwei miteinander aufgewickelten Drähten von 6,8 m Länge, deren einer einen Durchmesser von 0,78 mm, deren anderer 0,25 mm Durchmesser hat. Der Eisenkern besteht aus weichen Eisendrähten von 0,8 mm mittlerer Dicke und hat einen mittleren Durchmesser von 0,88 cm bei einer Länge von 6,9 cm. Der Widerstand der primären Spule wurde gemessen zu 0,08 Ω, der der secundären zu 0,225 Ω. Verbindet man nun die primäre Spule mit den Schleiffedern, so wird natürlich kein Inductionsstrom in der secundären Spule entstehen, wenn man diese Verbindung vor der Rotation herstellt, weil der zwischen *f* und *g* entstehende Strom proportinal der Rotationsgeschwindigkeit ist, also mit dieser langsam zum Maximum ansteigt. Man muss also zunächst den Magneten in die gewünschte Rotation bringen und dann erst eine der schleifenden Federn an den Rand von *f* legen, während die zweite in *g* dauernd berühren kann. Da die Federn an einem Universalstativ isolirt befestigt waren, macht diese Manipulation keinerlei Schwierigkeiten und ist dem Schliessen des Stromes durch einen Quecksilbercontact vorzuziehen, wie zahlreiche Versuche zeigten, bei welchen das directe Anlegen der Schleif-

feder stets gleichmässige Ausschläge ergab, während das Schliessen durch Quecksilber grössere Differenzen aufwies. Die secundäre Spule wurde nun mit einem Spiegelgalvanometer verbunden und im Augenblick der Schliessung bei f der ganze Ausschlag der Nadel beobachtet. Die Nadel kommt natürlich sofort wieder zur Ruhelage zurück und bleibt während der ferneren Rotation unter dauernder Schleifung der Federn auf f und g in Ruhe, sobald aber die Schleiffeder in f abgenommen wird, folgt ein Inductionsstoss nach entgegengesetzter Richtung. Ich gebe unten eine Reihe von Beobachtungszahlen, welche einer grossen Anzahl von ganz analogen Beobachtungen entnommen sind. Um von den Einflüssen der benachbarten Strassenbahn unabhängig zu sein, lieh ich mir vom hiesigen Staatslaboratorium ein empfindliches Galvanometer nach Deprez-d'Arsonval, welches 4,74 Ω Widerstand hat und das bei 2 m Distanz zwischen Spiegel und Scala $6,7 . 10^{-7}$ Amp. pro 1 mm Ausschlag angiebt. Dasselbe war zur Messung des Unipolarinductionsstromes sehr wohl geeignet, aber für den Extrastrom in der secundären Spule war es nicht empfindlich genug, indem die Ausschläge zu klein wurden, um mit Sicherheit daraus die Stärke des Inductionsstromes abzuleiten. Trotzdem leistete es dadurch gute Dienste, dass ich nach ihm mein altes Wiedemann'sches Galvanometer, dessen Widerstand nur 1,55 Ω ist, aichen konnte. Nachdem ich diese Aichung ausgeführt, sind alle Beobachtungen an diesem letzteren Galvanometer gemacht, dessen Spiegel von der Scala in 6,3 m Abstand sich befand. Die Empfindlichkeit dieser Galvanometer ist durch Verstellen der festen Magnete ja eine sehr variable und daher anpassungsfähige. Störend wirkte natürlich die Induction durch die in ca. 40 m Entfernung vorbeifahrende Strassenbahn, sodass oft längere Zeit hindurch nicht beobachtet werden konnte. Die kurze Dauer des Inductionsstromes war dagegen sehr förderlich, da durch die fortgesetzte Beobachtung der Ruhelage ein sicheres Erkennungszeichen gegeben war, ob die störende Induction durch die Strassenbahn vorhanden war. Nachdem auf diese Weise der Schliessungs- und Oeffnungsstrom in der secundären Spule gemessen war für den Fall der ruhenden Lage von n, wurde diese Inductionsspule durch seidene Schnüre zwischen der Scheibe f und den

Drähten *c* befestigt, die Drahtenden *o* der dicken Wickelung wurden einerseits durch ein Loch in der Scheibe *f* geführt und an die Feder *l* geschraubt, andererseits an den Ring *g* durch eine Schraube befestigt. Die Enden *p* der secundären Spule wurden an die beiden isolirten Schleifringe *h* und *i* gelegt, an welche die mit dem Galvanometer verbundenen schleifenden Federn nun dauernd angelegt wurden. Setzte man den Apparat in Rotation und drückte dann mit dem Finger auf *m*, so wurde durch den Contact der Feder *l* mit dem Drahte *b* der Stromkreis für die primäre Spule in *n* geschlossen. Würde in diesem mitbewegten Stromkreise der Sitz der elektromotorischen Kraft zu suchen sein, so müsste der Strom mindestens die gleiche Stärke haben, wie in der erst beschriebenen Lage von *n* und daher müsste auch der Extrastrom in der secundären Spule die gleiche Stärke haben. Da die beiden Ringe *i* und *h* nur eine Distanz von 0,5 cm haben, ist die auf die beiden Federn und ihre leitende Verbindung ausgeübte unipolare Induction nahezu Null, sodass diese einen störenden Einfluss auf die Beobachtung des in der secundären Spule von *n* erzeugten Schliessungs- und Oeffnungsstromes nicht haben konnte. Bei allen Versuchen hier einen Strom zu constatiren ergab sich der Ausschlag Null. Um zu constatiren, dass der Contact zwischen *l* und *b* in der That ein vollständiger sei, wurde über die Feder *l* auf die beiden Säulen *k* ein Schleifring geschraubt und nun unter den gleichen Bedingungen der gewöhnliche unipolare Inductionsstrom gemessen. Die Contactflächen wurden von Zeit zu Zeit mit feinem Sandpapier abgerieben, um dauernd den Stromschluss zu sichern. Sobald der Druck auf *m* aufhört, unterbricht die Feder *l* selbstthätig den Contact, sodass Schliessungs- und Oeffnungsstrom in schneller Folge beobachtet werden konnte, wenn ein Strom in der primären Spule von *n* vorhanden war.

Da mir ein Motor für den Apparat nicht zur Verfügung war, benutzte ich einen Handrotationsapparat, welcher mit dem Uebersetzungsverhältnis 1 : 5 eine constante Umdrehungszahl von 10 Umdrehungen in einer Secunde gestattete. Die Verwendung eines Elektromagneten gleicht diese geringe Rotationsgeschwindigkeit völlig aus, da die Spule *e* an die hiesige Centrale angeschlossen wurde, konnte ich mit

einem sehr starken Felde arbeiten. Für die Berechnung des Feldes habe ich einen massiven Eisenkern vorausgesetzt. Nach den Untersuchungen von Grotrian[1]) wird der Fehler bei der Wandstärke 2,5 mm sehr gering und jedenfalls geringer als der durch das Herausragen der Eisenröhre aus der Spule bedingte. Ausserdem wurde die Stärke des Feldes direct gemessen durch Ablenkungsbeobachtungen in der ersten Hauptlage. Die Genauigkeit dieser Messungen ist eine begrenzte, da ich bei der Unzulänglichkeit der Apparate genötigt bin, mir fast alles selbst zu machen.

Für die Berechnung der inducirten elektromotorischen Kraft benutzte ich nicht die Gleichung

$$E = 4\pi\mu v, \tag{1}$$

wo v die Rotationszahl p. s. bedeutet, da dieselbe nur Gültigkeit hat, wenn beide Contactstellen in der Rotationsaxe liegen. Eine für die vorliegenden Verhältnisse brauchbare Formel erhält man auf folgende Weise. Sei P das Potential des Magnetpoles auf einen Punkt $(x\,y\,z)$ der Drahtleitung und seien ξ, η, ζ die Geschwindigkeitscomponenten dieses Punktes, so sind bekanntlich die Componenten der elektromotorischen Kraft:

$$A = \left(\eta\frac{\partial P}{\partial z} - \zeta\frac{\partial P}{\partial y}\right), \quad B = \left(\zeta\frac{\partial P}{\partial x} - \xi\frac{\partial P}{\partial z}\right),$$

$$C = \left(\xi\frac{\partial P}{\partial y} - \eta\frac{\partial P}{\partial x}\right).$$

Ist die z-Axe zur Rotationsaxe gewählt, so ist

$$\xi = -n.y, \quad \eta = n.x, \quad \zeta = 0,$$

wo n die Winkelgeschwindigkeit der Rotation bedeutet. Bezeichnet man ferner das Potential der strömenden Elektricität auf den Punkt $(x\,y\,z)$ mit V, so sind die Componenten des Stromes

$$u = \lambda\left(-\frac{\partial V}{\partial x} + A\right) = \lambda\left(-\frac{\partial V}{\partial x} + n\,x\frac{\partial P}{\partial z}\right),$$

$$v = \lambda\left(-\frac{\partial V}{\partial y} + B\right) = \lambda\left(-\frac{\partial V}{\partial y} + n\,y\frac{\partial P}{\partial z}\right),$$

$$w = \lambda\left(-\frac{\partial V}{\partial z} + C\right) = \lambda\left(-\frac{\partial V}{\partial z} + n\left(y\frac{\partial P}{\partial y} + x\frac{\partial P}{\partial x}\right)\right).$$

1) O. Grotrian, Wied. Ann. 50. p. 782. 1893.

Bezeichnen wir die Winkel der elektromotorischen Kraft mit den Coordinatenaxen mit μ, ν, ϱ, so ist an der Oberfläche $u \cdot \cos \mu + v \cdot \cos \nu + w \cdot \cos \varrho = 0$, d. h.

$$\frac{\partial V}{\partial x} \cdot \cos \mu + \frac{\partial V}{\partial y} \cdot \cos \nu + \frac{\partial V}{\partial z} \cdot \cos \varrho = n (x \cos \mu + y \cos \nu) \frac{\partial P}{\partial z} - n \cos \varrho \left(x \frac{\partial P}{\partial x} + y \frac{\partial P}{\partial y} \right).$$

Dieser Bedingung wird genügt, wenn

$$\frac{\partial V}{\partial x} = n \cdot x \cdot \frac{\partial P}{\partial z}, \quad \frac{\partial V}{\partial y} = n \cdot y \cdot \frac{\partial P}{\partial z},$$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = - n \left(x \frac{\partial P}{\partial x} + y \frac{\partial P}{\partial y} \right)$$

ist. Ist nun, wie im vorliegenden Falle, der Magnetismus symmetrisch zur z-Axe angeordnet, so sind z und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ die Variabeln, nach welchen sich P ändert; führen wir daher diese beiden Coordinaten ein, so erhalten wir:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = n \cdot r \frac{\partial P}{\partial z}, \quad \frac{\partial V}{\partial z} = - n \cdot r \frac{\partial P}{\partial r}.$$

Daraus folgt:

$$V = n \int \left(r \frac{\partial P}{\partial z} \cdot d r - r \frac{\partial P}{\partial r} d z \right).$$

Setzen wir für P das Coulomb'sche Potential $P = \mu / \sqrt{r^2 + z^2}$, wo μ den Magnetismus des Poles bedeutet, so ist:

$$V = \frac{n \cdot \mu \cdot z}{\sqrt{r^2 + z^2}} + \text{Const.}$$

Haben wir zwei Punkte, für welche die Verbindungslinie mit dem Pol die Winkel α bez. β mit der z-Axe macht, so ist die elektromotorische Kraft E zwischen diesen Punkten gegeben

$$(2) \quad E = V_1 - V_2 = n \cdot \mu \cdot (\cos \alpha - \cos \beta) = 2 \pi \cdot a \cdot \mu \cdot (\cos \alpha - \cos \beta),$$

wenn a die Anzahl der Umdrehungen p. s. bedeutet.

Um μ zu bestimmen, machte ich mit dem Eisenrohr in der Spule e aus den Entfernungen $r = 90$ cm und $r_1 = 60$ cm gemessen zwischen Magnetnadel und Mitte der Röhre Ab-

lenkungsbeobachtungen in der ersten Hauptlage, und berechnete M nach der Gleichung:

$$M = T\frac{r^2 \operatorname{tg}\varphi - r_1^2 \operatorname{tg}\varphi'}{2(r^2 - r_1^2)},$$ wo T bestimmt war zu 0,1799.

Für verschiedene Stromstärken i in der Spule e, welche mit einem gewöhnlichen Dosenampèremeter gemessen waren, ergaben sich folgende Werte, wobei die letzte Columne diejenigen Werte von μ angiebt, welche für die gemessenen i nach der bekannten von Waltenhofen'schen Formel

$$y = k.n.i\sqrt{l^3 d},$$ worin $k = 0,135$ gesetzt ist,

als Werte des μ berechnet wurden.

i in Amp.	M	μ	berech. μ'
1,5	2 597,3	199,8	220,88
6	12 480	956	891,28
8	15 197	1169	1175,04

Um nun mein empfindliches Galvanometer zu aichen, wurde zunächst in den Stromkreis zwischen den auf f und g schleifenden Federn das Deprez-d'Arsonval'sche Galvanometer eingeschaltet, die Spule e von einem Strom von 8 Amp. so durchlaufen, dass der Südpol oben lag. Wie bei der Ausrechnung von μ nahm ich auch für die Messung der Winkel α und β in Formel (2) die Lage der Pole der Magnetröhre in $^5/_6$ der Gesamtlänge an; die Winkel zwischen der Rotationsaxe und den Verbindungslinien des ideellen Poles mit den Rändern von f und g sind $\alpha = 60°$; $\beta = 153°$ für den Südpol, dagegen für den Nordpol $\alpha' = 11°$ und $\beta' = 21°$. Wendet man für die Induction die Formel (2) sowohl auf den Südpol wie auf den Nordpol an und bezeichnet die erstere elektromotorische Kraft mit E, die zweite mit E', so ist die Gesamtstärke der inducirten elektromotorischen Kraft:

(3) $$\mathfrak{E} = E - E' = -\frac{2\pi . a . \mu . 1,16794}{10^5} \text{ Millivolt.}$$

Für $\mu = 1169$ cm$^{3/2}$.g$^{1/2}$.sec^{-1} und $a = 10$ ist demnach $\mathfrak{E} = 0,8579$ Millivolt.

Diese elektromotorische Kraft musste in dem Galvanometerstromkreise eine Intensität $i = 0{,}0001716$ Amp. erzeugen, da der Gesamtwiderstand dieses Kreises ca. 5 Ω war. Das Galvanometer zeigte einen Ausschlag von 81,5 mm, das entspricht einer Stromstärke $i = 0{,}00017278$ Amp. Die Uebereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Intensität ist eine sehr gute. Ich schaltete nun unter sonst gleichen Bedingungen mein empfindliches Galvanometer ein und erhielt für die gleiche Umdrehungszahl und die gleiche Feldstärke 625 mm Ausschlag. Danach berechnet sich für dies Galvanometer der Wert eines Scalenteiles zu 0,00000027645 Amp. Analoge Beobachtung bei Anwendung eines Stromes von 6 Amp. in der Drahtrolle *e* ergab für das Galvanometer den Wert eines Scalenteiles gleich 0,00000027348. Ich rechne daher für die ferneren Beobachtungen mit 0,0000002749 als Reductionsfactor.

Es wurde nun zwischen den auf *f* und *g* schleifenden Federn die Drahtspule *n* mit der dicken Drahtumwickelung eingeschaltet und die Enden des dünnen Drahtes der secundären Wickelung an das Galvanometer gelegt. Ich teile aus der grösseren Zahl von Beobachtungssätzen drei mit für verschiedene Feldstärken des rotirenden Magneten, indem ich mit I die Intensität des durch *e* geleiteten Stromes bezeichne, während i die aus dem Ausschlage des Galvanometers berechnete Stromstärke des Schliessungs- und Oeffnungsstromes bedeutet. Der Sinn der Rotation ist als links und rechts unterschieden, je nachdem im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt gedreht wurde. Die Zahl der Umdrehungen war bei allen Versuchen 10 p. s. Die erste Ruhelage ist die Stellung des Galvanometers vor dem Beginn der Rotation, die Ablesung bei dem Wert links oder rechts bedeutet, dass der Magnet in die gewünschte Umdrehungsgeschwindigkeit gebracht wurde und dann die schleifende Feder an *f* angelegt wurde, während die Feder an *g* dauernd berührte, darauf wurde eine zweite Ruhelage abgelesen, während der Magnet in Rotation verblieb, dann folgt die Oeffnung des primären Stromkreises in *n* durch Abheben der Feder von *f*, und endlich eine dritte Ruhelagenbeobachtung.

$I = 4$ Amp.

	Scala	Ablenkung	i = Amp. 10^{-5}
Ruhe	1054	39,5	1,0858
links	1017		
Ruhe	1059		
offen	1105	44,5	1,222
Ruhe	1062		
	$I = 3$ Amp.		
Ruhe	1051	33,5	0,9209
rechts	1084		
Ruhe	1050		
offen	1012	37	1,0034
Ruhe	1048		
	$I = 5,5$ Amp.		
Ruhe	1041	55,5	1,536
links	985		
Ruhe	1040		
offen	1098	59,5	1,635
Ruhe	1037		

Nachdem auf diese Weise der Beweis erbracht war, dass in der That der Schliessungs- und Oeffnungsstrom in der secundären Spule n am Galvanometer beobachtet werden konnte, wurde n auf die oben beschriebene Art an dem Gestelle des Magneten befestigt. Die Enden der secundären Spule wurden an i und h durch Schrauben befestigt und die beiden Schleiffedern auf die Ringe gelegt, deren gegenseitiger Abstand 0,5 cm betrug. Nach Formel (2) muss der Südpol auf diese Contactpunkte eine elektromotorische Kraft ausüben, welche 0,01016 Millivolt beträgt. Der dadurch inducirte Strom würde die Stärke haben $5{,}08 \cdot 10^{-6}$ Amp., wäre also mit dem Galvanometer zu messen, allein da die beiden Ringe i und h nahezu in der Mitte des Magneten liegen, ist die Induction seitens des Nordpols in entgegengesetztem Sinne nahezu gleich gross; die entsprechenden Winkel α, β, α', β' sind 150°, 152°, 26° und 24°. Die gesamte Stärke dieses Inductionsstromes wäre $6{,}18 \cdot 10^{-8}$ Amp., also auch mit diesem empfindlichen Galvanometer nicht zu messen. Dagegen

musste die Induction in der secundären Spule grösser sein als vorher, wenn der Sitz der elektromotorischen Kraft in dem mitrotirenden Leiter gesucht wird; denn dann würde die elektromotorische Kraft $= 4\,\pi\,.\,a\,.\,\mu$ sein in dem primären Stromkreise der Spule *n*, es hätte also eine stärkere Ablenkung beobachtet werden müssen beim Schliessen und Oeffnen des Contactes zwischen der Feder *l* und dem Drahte *b*. Statt dessen erhielt ich weder beim Rechts- noch Linksrotiren des Magneten, weder beim Schliessen noch Oeffnen des Contactes irgend welche Andeutungen einer Ablenkung der Galvanometernadel.

Damit scheint mir der Beweis erbracht zu sein, dass in einem mit einem Magneten fest verbundenen rotirenden Leiter kein Strom inducirt wird, dass also auch keine statische Elektricitätsladung dadurch erzeugt werden kann, dass also der Erdmagnetismus durch die Rotation der Erde keine elektrische Ladung auf der Oberfläche der Erde erzeugen kann.

Hamburg, 25. April 1902.

(Eingegangen 27. April 1902.)

13. *Das Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff;*
von Carl Forch.

Es wurde das Brechungsvermögen von Lösungen (bez. Mischungen) in Schwefelkohlenstoff und zwar von: Schwefel, Naphtalin, Aethyläther, Chloroform, Paraffinöl und Ricinusöl gemessen. Der Schwefelkohlenstoff wurde nochmals destillirt und war fast geruchlos. Der Schwefel wurde aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und war in diesem völlig löslich. Aethyläther und Chloroform waren purissima, ersterer über Na destillirt; Paraffinöl und Ricinusöl entsprachen der Ph. Germ. III. Alle Materialien waren von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Da bei Lösungen in Schwefelkohlenstoff die Temperatur bez. deren Aenderung das Brechungsvermögen sehr stark beeinflusst, wurde eine Differenzmethode zur Messung gewählt, bei der als Fehlerquelle aus der Temperaturmessung nur die Differenz im Temperaturcoefficienten von Lösung und Lösungsmittel eingehen kann. Um die Messung unbeschadet der Genauigkeit mit *einfachen Instrumenten* unternehmen zu können, wurde die Ablenkung bestimmt, welche zwei gegeneinander gekehrte gleiche Hohlprismen, deren eines mit dem Lösungsmittel und das andere mit der Lösung gefüllt ist, ergeben. Um der Verwendung eines Spectrometers überhoben zu sein und um die Messung selbst auf das rascheste ausführen zu können, wurde an Stelle einer Kreisablesung der Ablenkungswinkel mit Fernrohr und Scala gemessen.

Das Differenzrefractometer von Zeiss, das im wesentlichen gleich einfache Verhältnisse bietet, konnte nicht benutzt werden, da dessen Bereich nicht so grosse Differenzen von Brechungsindices zu messen gestattet, wie beabsichtigt war. Die Verwendung des sehr genau arbeitenden Doppeltrogrefractometers von Hallwachs[1]) hätte eine Glasplatte von sehr hohem Brechungsvermögen ($>1,7$) als Zwischenwand vorausgesetzt.

---

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **50.** p. 577. 1893; **68.** p. 1. 1899.

Die vorliegende Methode ist wohl zuerst von Soret[1]) zur Compensation des Lösungsmittels bei Untersuchungen über anomale Dispersion angewandt worden. Später wurde sie von Ostwald[2]) zur Messung der Aenderung des Brechungsexponenten in Vorschlag gebracht und von Duane[3]), zur Registrirmethode abgeändert, zur Messung der Geschwindigkeit chemischer Reactionen benutzt.

Nachstehend (Fig. 1) ist die angewandte Versuchsanordnung schematisch skizzirt. Das Gefäss G wird durch die *Planparallelplatte* P_2 in zwei Prismen zerfällt. In die Vorder- bez. Hinterfläche des Gefässes sind die Platten P_1 bez. P_3 eingesetzt. Für P_1 genügt eine gute Spiegelglasplatte, während P_3 ebenfalls ein *gutes planparalleles Glas* sein muss. Die Endflächen des Messinggefässes G, auf welche die Glasplatten aufgekittet sind, sind möglichst nahe parallel durch wiederholtes Abdrehen und Umlegen auf der Drehbank hergestellt. In die Deckplatte von G sind zwei Rohrstutzen von 10 mm Weite zur Füllung

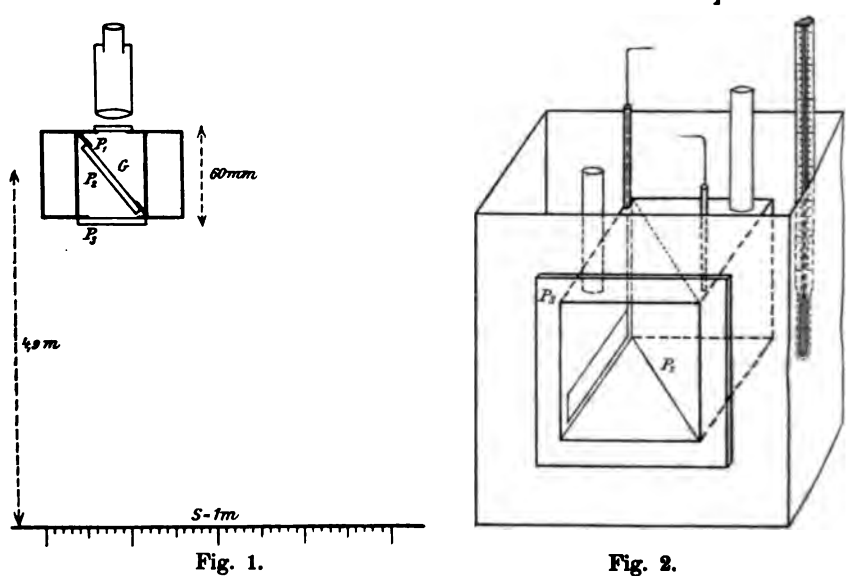


Fig. 1. Fig. 2.

1) J. L. Soret, Pogg. Ann. **143.** p. 325. 1871.

2) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie **2.** p. 767. 1886.

3) W. Duane, Americ. Journ. sc. (4) **11.** p. 349. 1901; Beibl. **25.** p. 913. 1901.

(für jedes Prisma einer) eingesetzt; ebenso in zwei engen Rohrstutzen von 1 mm Oeffnung Drähte, an denen um diese als Axe Rührer (Bleche von entsprechender Form) drehend bewegt werden können (Fig. 2). Rührer von verticaler Bewegungsrichtung durften nicht benutzt werden, da bei diesen während des Rührens die benetzte Rührerstange durch Verdampfen die Ursache einer starken Fehlerquelle werden musste. Das Gefäss konnte vor einem Fernrohr auf einem einfachen Drehgestell, das durch Fussschrauben auch eine Neigung erlaubte, passend justirt werden.

In dem Fernrohr war ein kleines, total reflectirendes Prisma angebracht, welches, von einer seitlich aufgestellten Hülfsflamme beleuchtet, durch Autocollimation an der Platte P_1 eine derartige Justirung erlaubte, dass ein parallel zur Fernrohraxe gehender Strahl die *Innen*fläche von P_1 senkrecht trifft.

Die horizontale Scala *S*, eine Millimeterteilung auf einem Spiegelglasstreifen, wurde von rückwärts durch einen breiten Natriumbrenner beleuchtet. Sie wurde so aufgestellt, dass der unabgelenkte Strahl senkrecht nahe ihrem einen Ende auffiel.

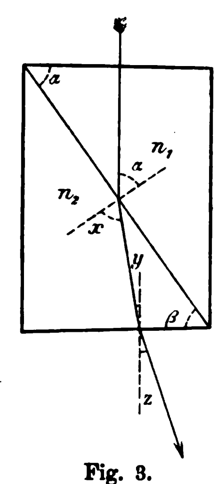


Fig. 3.

Zum Temperaturausgleich war das Gefäss *G* derart in ein breiteres und höheres Messinggefäss eingebaut, dass es oben und unten, rechts und links (im Sinne des Beobachters) von einem Wasserbade umgeben werden konnte, sodass nur die Endflächen von der Temperatur des Beobachtungsraumes beeinflusst wurden. Die Messungen geschahen, abgesehen von denen, bei welchen zur Ermittelung des Temperaturcoefficienten des Brechungsvermögens die Temperatur des Bades höher bez. niedriger gewählt wurde, stets sehr nahe bei der jeweils herrschenden Zimmertemperatur.

Die zur Berechnung der Differenz $n_2 - n_1$ führenden Beziehungen ergeben sich an der Hand der Fig. 3 zu:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin x}{\sin \alpha}, \quad \frac{n_2}{1} = \frac{\sin z}{\sin y}.$$

Für $n_2 < n_1$ ist:

$$y = x - \beta,$$

es folgt also:

$$\sin z = n_2 (\sin x \cos \beta - \cos x \sin \beta)$$
$$= n_1 \sin \alpha \cos \beta - \sin \beta \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin_2 \alpha},$$

und hieraus

$$n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha = n_1^2 \frac{\sin^2 \alpha \cos^2 \beta}{\sin^2 \beta} + \frac{\sin^2 z}{\sin^2 \beta} - 2 n_1 \frac{\sin \alpha \cos \beta}{\sin^2 \beta} \sin z,$$

$$n_2^2 - n_1^2 \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2 \beta} = \frac{\sin^2 z}{\sin^2 \beta} - 2 n_1 \frac{\sin \alpha \cos \beta}{\sin^2 \beta} \sin z.$$

Ersetzt man auf der linken Seite $\sin^2 \alpha$ durch

$$\sin^2 \beta + 2 \sin \beta \cos \beta \sin (\alpha - \beta),$$

was stets erlaubt ist, da α und β nur wenig voneinander abweichen, so geht dieser Ausdruck über in:

$$n_2^2 - n_1^2 = \frac{\sin^2 z}{\sin^2 \beta} - 2 n_1 \frac{\sin \alpha \operatorname{cotg} \beta}{\sin \beta} \sin z + 2 \operatorname{cotg} \beta \sin (\alpha - \beta) n_1^2.$$

Die Innenflächen von P_1 und P_3 waren bis auf weniger als 10″ parallel. Abgesehen von einer besonderen Winkelbestimmung ergab sich dies daraus, dass das beiderseits mit CS_2 gefüllte Gefäss um etwa 0,3 mm den Strahl gegenüber dem leeren Gefäss ablenkte. Es ist also erlaubt für den benutzten Apparat $\alpha = \beta$ zu setzen und mithin nach folgender einfachen Gleichung zu rechnen:

$$n_2 - n_1 = \frac{1}{n_1 + n_2} \left[\frac{\sin^2 z}{\sin^2 \alpha} - 2 n_1 \operatorname{cotg} \alpha \sin z \right].$$

Für $n_2 > n_1$ ergiebt sich analog:

$$n_2 - n_1 = \frac{1}{n_1 + n_2} \left[\frac{\sin^2 z}{\sin^2 \alpha} + 2 n_1 \operatorname{cotg} \alpha \sin z \right].$$

Erfüllen die Platten P_2 und P_3 die Bedingung des Planparallelismus nicht hinreichend, so führt die Ableitung von $n_2^2 - n_1^2$ zu einem dem obigen allgemeinen Ausdruck analogen, allerdings

sind die Constanten desselben von etwas complicirterer Form. — Die hier benutzten, von der Firma Steinheil bezogenen Platten P_2 und P_3 von 30 × 40 bez. 50 × 50 mm Fläche hatten nur Keilwinkel von weniger als 10″.

Man braucht den absoluten Betrag von n_1 procentisch nicht näher zu kennen, als man $n_2 - n_1$ selbst aus der Messung von $\sphericalangle z$ bestimmen kann. Wählt man α etwa gleich 60°, so würden die Constanten des Instrumentes, die im wesentlichen fast nur von dem Wert $\operatorname{cotg}\alpha$ abhängen, durch einen Fehler von 1′ in α die Grösse $n_2 - n_1$ erst um $^1/_{1500}$ beeinflussen. Obwohl die Kittung der Platten nur mit Hausenblase erfolgt war, ergab die Constantenbestimmung nach längerer Benutzung des Gefässes nur eine innerhalb der Fehlergrenze des zur Winkelmessung benutzten Spectrometers liegende Abweichung von 10″ im Werte von α.

Die Bestimmung des Winkels z führt auf zwei Längenmessungen: die des Abstandes A und der Ablenkung auf der Scala S. Der Abstand A ist zu messen von der Vorderfläche von P_2 an. Der Abstand von diesem Punkt bis zum Austritt des Strahles aus P_3 in die Luft = 30 mm ist nur mit 0,63 seines Betrages oder rund $^2/_3$ einzusetzen; indem man den Schnittpunkt des in der Luft verlaufenden abgelenkten Strahles mit dem nicht abgelenkten Strahl unter Zugrundlage des Brechungsvermögens $n_1 = 1{,}63$ und n_2 zwischen 1,53 und 1,62 berechnet, erhält man Werte von 0,64 bis 0,617.[1]) Der Abstand von P_3 bis S wurde an guten Holzmaassstäben ermittelt. Er ist auf 1 mm genau eingesetzt.

Die Ablesungen an S wurden mit 0,1 mm angegeben. Für mässig grosse Werte erreichen sie diese Genauigkeit. Wenn aber die Ablenkung so gross wurde, dass ihr eine Dispersion des Systemes Lösung—Lösungsmittel von solchem Betrag entsprach, dass die Natriumlinie nicht mehr einfach gesehen wurde, dass also entweder eine Verbreiterung der Striche der Scala oder gar eine Verdoppelung der Scala sichtbar wurde, so wurde dadurch die Genauigkeit herabgesetzt und mag sie

---

1) Wegen der Verschiebung in den Platten P_2 und P_3 vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 31. p. 35. 1887.

nur noch $^1/_5$ bis $^1/_4$ mm betragen haben. Es trat diese Erscheinung bei Ablenkungen von etwa 500 mm an für den Scalenabstand 4,9 m ein.

Die Lösungen wurden durch Abwägen in gut schliessenden Flaschen unmittelbar vor der optischen Messung in der Menge von etwa 100 g Lösung hergestellt. Die Genauigkeit der Wägung wurde der zu erwartenden Ablenkung entsprechend gewählt.

Da die Entleerung des Gefässes bis auf den letzten Tropfen nicht möglich war — die Flüssigkeit wurde durch eine Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt —, so wurde beim Uebergang von einer Lösung zu einer anderen mit dieser etwa viermal vorgespült. Dass hierdurch eine hinreichende Genauigkeit gewährleistet wurde, geht aus folgendem hervor. Bezeichne CS_2/CS_2 bez. CS_2/S, S/S und $S/_2CS$, dass 1. beide Prismen mit CS_2 bez. 2. das vordere mit CS_2 das hintere mit einer Lösung von S in CS_2 bez. 3. beide mit der nämlichen Lösung bez. 4. das vordere mit der Lösung und das hintere mit CS_2 gefüllt waren, so ergab sich in zwei Messreihen nach je viermaliger Vorspülung:

CS_2/CS_2	CS_2/S	S/S	$: n_2 - n_1 = 0{,}02823$	0,03949
S/S	S/CS_2	CS_2/CS_2	$: n_2 - n_1 = 0{,}02821$	0,03950

Es sei hierbei bemerkt, dass eine Einheit der fünften Decimale in $n_2 - n_1$ 0,1 mm an der Scala S entspricht.

Es ergiebt sich hieraus ferner, dass man sich bei den definitiven Messungen auf die einseitige Ablenkung beschränken darf, was eine bessere Ausnutzung der Scale erlaubt; es wurde darum stets in nachstehender Reihenfolge gearbeitet: 1. Beiderseits Lösungsmittel; 2. vorn Lösungsmittel, hinten Lösung. Nach je zwei Lösungen wurde wieder eine Controlmessung mit beiderseits Lösungsmittel eingeschaltet. Nachdem der Apparat definitiv gefüllt war, wurde er etwa 10—15 Minuten sich selbst überlassen und nur zur Beschleunigung des Temperaturausgleiches ab und zu beiderseits innen bez. im Wasserbad gerührt. Die Temperaturmessung geschah an einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer, dessen Gefäss sich im Wasserbad an der Wand des Gefässes G in mittlerer Höhe befand.

In der Voraussetzung, dass der Temperaturausgleich zwischen beiden Prismen erfolgt ist und die Aussentemperatur nicht stark schwankt, kann aus einer falschen Temperaturbestimmung bei der vorliegenden Methode nur durch die *Differenz* der Temperaturcoefficienten der beiden Flüssigkeiten eine falsche Bestimmung von $n_2 - n_1$ erfolgen. Dass diese Voraussetzungen, nachdem die Flüssigkeiten einige Zeit in dem Gefäss gestanden hatten, zutrafen, davon konnte man sich durch folgendes überzeugen. Man rührte das Bad um, dann die Flüssigkeit des einen und hierauf die des anderen Prismas. Aenderte sich nach jeder dieser drei Manipulationen die Einstellung nicht oder nur noch um 0,1 mm, so wurde der Temperaturausgleich als geschehen angenommen und die endgültigen Ablesungen im Fernrohr und am Thermometer gemacht. Da es infolge äusserer Umstände meistens nicht möglich war, die Temperatur des Beobachtungsraumes constant zu erhalten, musste der Einfluss der Temperatur rechnerisch eliminirt und hierzu einige Hülfsversuche angestellt werden.

Es wurde für jeden gelösten Körper die Abweichung der Temperaturcoefficienten von Lösung und Lösungsmittel bei einer mittleren Concentration bestimmt und daraus die der anderen Concentrationen unter Annahme eines proportionalen Ganges dieser Grösse berechnet; ein Verfahren, das, da es sich überhaupt nur um kleine Beträge handelt, erlaubt war. Der so definirte und entsprechend in Rechnung zu setzende Correctionsfactor sei mit Δn bezeichnet.

Der Gehalt der Lösungen an den gelösten Stoffen ist in Procent angegeben und bedeutet die in 100 g Lösung enthaltene Anzahl Gramm des gelösten Körpers. Da bei Flüssigkeiten mit so hohem Dampfdruck wie CS_2 (und Aether) Concentrationsänderungen beim Einfüllen der Lösungen sich oft nicht vermeiden lassen, so dürfte hierin die Ursache mancher Abweichungen in den Beobachtungen zu suchen sein.

Die Beobachtungen. Der Winkel α wurde auf einem Abbe'schen Spectrometer, dessen Mikrometermikroskope direct 10″ ergeben, zu 57° 58′ 40″ gemessen.

Die Messungsergebnisse sind in den folgenden Tab. 1—6 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

$\Delta n = +\ 0{,}000\ 002\ 1 \,.\, p.$

p	t	$n_2 - n_{1(t)}$	$n_2 - n_{1(17,5^0)}$	$\frac{n_2 - n_{1(17,5^0)}}{p}$
1,227 %	17,5°	0,002 87	0,002 87	0,002 32
3,105	17,1	0,007 32	0,007 32	2 36
5,105	18,1	0,011 97	0,011 96	2 343
9,118	17,8	0,021 83	0,021 82	2 393
13,89	17,7	0,033 97	0,033 96	2 445
18,74	17,8	0,046 39	0,046 38	2 475
26,44	17,1	0,067 48	0,067 50	2 554
(100	—	—	—	0,004 1)[1])

Tabelle 2.

Naphtalin in Schwefelkohlenstoff.

$\Delta n = -\ 0{,}000\ 003\ 6 \,.\, p.$

p	t	$n_2 - n_{1(t)}$	$n_2 - n_{1(16,2^0)}$	$\frac{n_2 - n_{1(16,2^0)}}{p}$
9,18 %	16,1°	−0,000 48	−0,000 48	−0,000 053
19,8	16,3	0,000 95	0,000 96	048_5
26,8	16,2	0,001 30	0,001 30	048_4

Tabelle 3.

Paraffinöl in Schwefelkohlenstoff.

$\Delta n = -\ 0{,}000\ 003\ 2 \,.\, p.$

p	t	$n_2 - n_{1(t)}$	$n_2 - n_{1(16,0^0)}$	$\frac{n_2 - n_{1(16,0^0)}}{p}$
9,96 %	15,7°	−0,023 17	−0,023 16	−0,002 325
19,89	15,0	0,043 82	0,043 76	2 200
30,84	16,8	0,063 47	0,063 55	2 061
39,86	15,8	0,078 46	0,078 43	1 968
48,24	16,0	0,091 13	0,091 13	1 889
(100	—	—	—	−0,001 48)

1) A. Schrauf, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **41**. p. 769. 1860.

Tabelle 4.

Ricinusöl in Schwefelkohlenstoff.

$\Delta n = -0{,}000\,004 \, . \, p.$

p	t	$n_2 - n_{1\,(t)}$	$n_2 - n_{1\,(14,8^\circ)}$	$\frac{n_2 - n_{1\,(14,8^\circ)}}{p}$
4,84 %	14,7°	−0,010 78	−0,010 74	−0,002 220
10,37	14,6	0,022 39	0,022 40	2 160
18,48	14,4	0,038 86	0,038 87	2 076
28,30	14,8	0,056 35	0,056 35	1 991
37,39	14,8	0,071 41	0,071 41	1 910
(100	—	—	—	−0,001 52)

Tabelle 5.

Aethyläther in Schwefelkohlenstoff.

$\Delta n = -0{,}000\,003\,1 \, . \, p.$

p	t	$n_2 - n_{1\,(t)}$	$n_2 - n_{1\,(16,0^\circ)}$	$\frac{n_2 - n_{1\,(16,0^\circ)}}{p}$
$2{,}26_4$ %	16,3°	−0,012 20	−0,012 20	−0,005 39
$4{,}99_5$	15,6	0,024 68	0,024 67	4 939
10,24	15,8	0,048 94	0,048 93	4 778
15,43	16,2	0,070 12	0,070 13	4 545
$20{,}56_5$	15,8	0,090 57	0,090 56	4 404
(100	—	—	—	−0,002 76)[1]

Tabelle 6.

Chloroform in Schwefelkohlenstoff.

$\Delta n = -0{,}000\,003\,8 \, . \, p.$

p	t	$n_2 - n_{1\,(t)}$	$n_2 - n_{1\,(16,0^\circ)}$	$\frac{n_2 - n_{1\,(16,0^\circ)}}{p}$
5,44 %	15,6°	−0,009 89	−0,009 88	−0,001 817
10,19	15,6	0,018 50	0,018 48	1 814
15,33	16,1	0,027 83	0,027 84	1 816
20,16	15,6	0,036 61	0,036 58	1 814
29,68	16,4	0,053 99	0,054 03	1 820
41,02	16,2	0,074 63	0,074 66	1 820
49,28	16,4	0,089 73	0,089 81	1 822
(100	—	—	—	−0,001 835)

Zum Vergleich ist in Klammern — mit Ausnahme der Naphtalinlösung — beigefügt die durch 100 dividirte Differenz

1) H. Landolt, Pogg. Ann. 122. p. 545. 1864.

des Brechungsvermögens des Lösungsmittels und des reinen gelösten Körpers. Für Chloroform, Ricinusöl und Paraffinöl

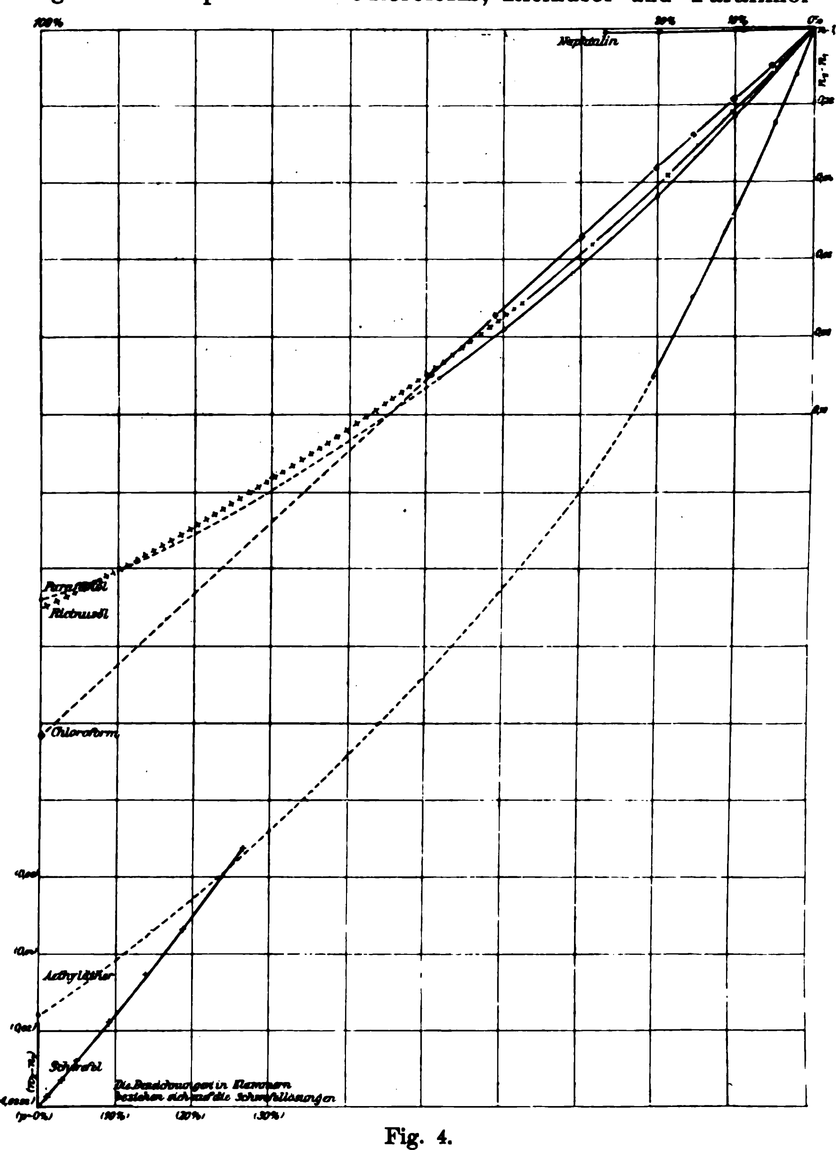


Fig. 4.

wurden die Werte direct ermittelt, die übrigen Zahlen sind an den genannten Stellen entlehnt.

Die Messungen für Schwefel stimmen mit denen Berghoff's[1]) für die Concentrationen von 9—20 Proc. überein; für die geringeren Gehalte ist die Uebereinstimmung weniger gut.

Die Lösungen des Chloroforms zeigen einen (fast) geradlinigen Verlauf der Aenderung des Brechungsvermögens mit der Verdünnung (vgl. Fig. 4). Im Gegensatz hierzu steht der Charakter der Curven aller anderen untersuchten Körper welche mit wachsendem Brechungsvermögen der Lösung eine Zunahme der Differenz $n_2 - n_1$ ergeben. Die Aenderungen des Brechungsvermögens, welche der Lösung von Naphtalin entsprechen, sind zu gering, um das Verhalten desselben zum Ausdruck zu bringen.

Darmstadt, Physik. Institut der Techn. Hochschule.

1) V. Berghoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 15. p. 431. 1894.

(Eingegangen 24. April 1902.)

14. *Ueber die Verwendung der Resonanz bei der drahtlosen Telegraphie;*
von Max Wien.

Die Telegraphie ohne Draht ist bisher vor allem nach der Richtung ausgebildet, auf möglichst weite Entfernungen hin Zeichen mit Sicherheit zu übertragen. So interessant diese Versuche sind, so bleibt ihr praktischer Wert sehr beschränkt, wenn es nicht gelingt, Empfänger und Sender so einzurichten, dass nur die für einander bestimmten Apparate miteinander in Connex treten, die von den übrigen Sendern herrührende Wellen jedoch keine Störung verursachen. Um praktische Fälle herauszugreifen, wo die Aufgabe noch verhältnismässig leicht liegt, so muss es möglich sein 1. für eine Besatzung einer eingeschlossenen Festung mit einer aussen operirenden Entsatzarmee Nachrichten auszutauschen, *ohne dass der dazwischen liegende Feind sie abfangen kann*, 2. für zwei Schiffe, die etwa in derselben Entfernung an einer Station vorbeifahren, *gleichzeitig* mit derselben Nachrichten auszutauschen. Falls die Entfernung der Schiffe verschieden ist, oder ein gleichzeitiges Telegraphiren mit einer grösseren Anzahl von Schiffen möglich sein soll, wird die Lösung natürlich weit schwieriger.

Der einzige Weg, um die Aufgabe zu lösen, scheint die Verwendung der Resonanz zu sein, d. h. es werden Sender und Empfänger aufeinander eingestimmt; der Sender schickt nur Wellen einer bestimmten Periode aus, der Empfänger soll nur auf diese stark reagiren, für alle übrigen Perioden jedoch unempfindlich sein. Nur *ausgesprochene* Resonanz kann zum Ziele führen; ob eine solche möglich ist, hängt von Schwingungszahl und Dämpfung der elektrischen Systeme ab.

Wir stellen uns zunächst folgende Frage: Es treffen zwei gleich starke Wellenzüge auf einen Empfänger, der eine Wellenzug ist mit ihm im Unisono, der andere verstimmt, wie viel

empfindlicher muss der Empfänger für den gleich gestimmten Wellenzug sein, damit mit Sicherheit und ohne Störung telegraphirt werden kann?

Jeder, der einmal mit elektrischen Schwingungen gearbeitet hat, wird es wohl unangenehm empfunden haben, dass die Funkenentladung nicht immer gleich „wirksam“ ist, und dass der Cohärer nicht immer gleich empfindlich bleibt. Wir nehmen an, dass diese Schwankungen der Amplitude der auftreffenden Wellen einerseits, der Empfindlichkeit des Cohärers andererseits nach oben und nach unten nur 10 Proc. betragen. Man muss jedoch damit rechnen, dass ein starker Wellenzug der falschen Schwingungszahl einmal gerade in einem empfindlichen Moment des Cohärers eintrifft, und umgekehrt ein schwacher richtiger Wellenzug in einem unempfindlichen Moment des Cohärers. Hieraus ergiebt sich, dass, wenn man mit Sicherheit keine Störung von den falschen Wellen haben will, hingegen mit Sicherheit jeder richtige Wellenzug auf den Cohärer wirken soll, die Empfindlichkeit des Empfängers für die richtige Schwingungszahl mindestens die doppelte sein muss, wie für jede andere vorkommende Schwingung: das „*Empfindlichkeitsverhältnis*“ ist gleich oder grösser als zwei.

Je weiter die Schwingungszahl der auftreffenden Wellen von der des Empfängers entfernt ist, um so unempfindlicher ist der Empfänger. Nennen wir die Differenz der Schwingungszahlen, für welche die Empfindlichkeit einen bestimmten Bruchteil der maximalen beträgt „*notwendige Dissonanz*“, so ist es klar, dass die notwendige Dissonanz um so kleiner sein wird, je spitzer die Resonanzcurve verläuft, je geringer also die Dämpfung ist. Wir werden mit um so mehr Schwingungszahlen gleichzeitig telegraphiren können, je kleiner die notwendige Dissonanz ist. Wenn andererseits die Entfernung der verschiedenen Sender von dem Empfänger verschieden ist, so muss berücksichtigt werden, dass die Wellen mit verschiedener Stärke eintreffen: es wird daher das Empfindlichkeitsverhältnis dann viel grösser genommen werden müssen als zwei. Damit steigt die „notwendige Dissonanz“ und die Anzahl der Schwingungszahlen, mit denen man gleichzeitig telegraphiren kann, sinkt.

Schwingungszahl und Dämpfung. Die *Wellenlänge* λ[1]) der für die drahtlose Telegraphie dienenden Schwingungen ist durch die „Masthöhe“ $l = (\lambda/4)$ bestimmt. Wegen der durch Gebäude, Hügel etc. verursachten Störungen kann man mit der Masthöhe wohl nicht unter 25 m heruntergehen. Da Drachen oder Ballons sich nicht bewährt zu haben scheinen, so kann man praktisch wohl kaum über 150 m hinausgehen. Man kann nun die Wellenlänge noch künstlich verlängern, indem man den Draht parallel der Erde weiter zieht oder eine Inductionsrolle vorschaltet, jedoch dürfte man über eine Wellenlänge von 1000 m nicht hinauskommen; wenigstens ist man bisher nicht darüber hinausgegangen. Wir haben demnach als Grenzen der Wellenlänge $\lambda = 100$ und 1000 m, der Frequenz $N = 3 . 10^6$ bis $3 . 10^5$, der Schwingungszahl in 2π Secunden $n = 1,88 . 10^7$ bis $1,88 . 10^6$.

Die *Dämpfung* ist verursacht 1. durch Joule'sche Wärme in den Drähten, 2. durch Energieverlust im Dielektricum der Condensatoren, 3. durch die Funkenstrecke, 4. durch Strahlung.

Die Joule'sche Wärme ist gegenüber den anderen Verlusten ausser bei geschlossenen Systemen ohne Funkenstrecke durchaus zu vernachlässigen; sie lässt sich in jedem Falle nach bekannten Formeln berechnen. Ueber den Energieverlust im Dielektricum ist für schnelle Schwingungen wenig bekannt. Bei manchen Glassorten und bei Glimmer dürfte derselbe nicht unbeträchtlich sein, wie man aus Messungen bei langsamen Schwingungen schliessen kann.[2]) Für messende Versuche auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie wäre es anzuraten, diesen Energieverlust principiell auszuschliessen, indem man Luft oder besser Oelcondensatoren anwendet. Da man auf diese Weise in der Lage ist, den Verlust stets zu umgehen, so habe ich ihn im Folgenden nicht berücksichtigt. Die Dämpfung durch die Funkenstrecke ist ebenfalls leider noch wenig untersucht. Bjerknes[3]) giebt an, dass er für einen 0,7 mm langen Funken einen Widerstand von 11 Ohm aus Resonanzversuchen gefunden hätte. Hingegen schrieb

1) Am Schlusse der Abhandlung ist eine Tabelle der Bezeichnungen angefügt.

2) J. Hanauer, Wied. Ann. 62. p. 310. 1898.

3) V. Bjerknes, Wied. Ann. 55. p. 120. 1895.

mir Hr. Professor Braun, dass er nach seinen Resonanzversuchen den Funkenwiderstand *höchstens* auf einige Zehntel Ohm schätze.[1]) Es ist möglich, dass je nach der übergehenden Elektricitätsmenge der Widerstand grösser oder kleiner ausfällt. Dafür spricht, dass bei Einschaltung grosser Capacitäten, also bei grossen Elektricitätsmengen stets verhältnismässig geringe Dämpfung durch den Funken beobachtet wurde. Dieser Punkt, der für die ganze Frage der Funkentelegraphie von principieller Bedeutung ist, bedarf dringend der Aufklärung. Im Folgenden habe ich den Funkenwiderstand zu 1 Ohm angenommen; ein Wert, der bei den grossen Elektricitätsmengen, welche in Frage kommen, jedenfalls nicht zu niedrig gegriffen sein dürfte.

Die Dämpfung durch Strahlung ist bei geraden, frei endigenden Drähten bei weitem die stärkste. Abraham[2]) berechnet das durch Strahlung bewirkte logarithmische Decrement für einen Draht von der Länge l und dem Radius r, dessen eines Ende mit der Erde verbunden ist, zu

$$\frac{2{,}44}{\ln \frac{2\,l}{r}}\,.$$

Bei $r = 1$ mm ergiebt sich hieraus für

$$l = \frac{\lambda}{4} = 25\,\text{m}, \qquad \gamma = 0{,}23,$$

für

$$l = \frac{\lambda}{4} = 250\,\text{m}, \qquad \gamma = 0{,}19.$$

Ich werde im Folgenden, falls das System aus einem frei endigenden Draht besteht, das aus allen oben genannten Ursachen herrührende logarithmische Decrement, da es doch nur auf die Grössenordnung ankommt, zu $^1/_4$ annehmen.

Eine Schwierigkeit für die theoretische Betrachtung liegt noch in der Undefinirtheit des Cohärers, worauf Hr. Braun[3]) aufmerksam macht. Mag er nun als grosse Capacität oder als grosser Widerstand wirken, jedenfalls dürfte sich eine Form seiner Verbindung mit dem Empfänger finden lassen, wo er dessen Schwingungen und die eventuelle Resonanz nicht stört. In den folgenden Entwickelungen kann natürlich auf eine

1) Vgl. F. Braun, Physik. Zeitschr. 3. p. 146. 1902.

2) M. Abraham, Phys. Zeitschr. 2. p. 329. 1901.

3) F. Braun, l. c. p. 143.

eventuelle, unbekannte Wirkung des Cohärers keine Rücksicht genommen werden.

Einfache Systeme.

Sowohl Marconi wie Slaby und Arco arbeiteten zunächst mit einem einfachen Sendersystem, das im Princip aus einem verticalen, isolirten Draht (Mast) besteht, dessen Potential erhöht wird, bis es sich durch eine Funkenstrecke zur Erde entlädt. Der Empfänger ist entsprechend eingerichtet. Offenbar ist das Ganze weiter nichts als ein langer Hertz'scher Oscillator mit Resonator. Die Verbindung mit der Erde wirkt wie ein Spiegel, sodass das Ganze einem freien Draht von doppelter Länge gleich zu setzen ist (Abraham).

Die Theorie der Resonanz zweier Hertz'scher Systeme, die so weit voneinander entfernt sind, dass die Rückwirkung zu vernachlässigen ist, hat V. Bjerknes[1]) gegeben. Der Cohärer wird durch die im Empfänger erregten, schnell wechselnden Potentialdifferenzen in Wirksamkeit gesetzt. Es kommt auf die Höhe der *maximalen* Amplitude des Potentials der in dem Empfänger erregten anschwellenden und wieder abschwellenden Schwingungen an. Für dieses Maximum M findet Bjerknes bei auf Unisono gestimmten Sender und Empfänger:

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2\,n\,h_1}\left(\frac{h_2}{h_1}\right)^{\frac{h_2}{h_1 - h_2}}.$$

Hierin ist $\mathfrak{A}$ ein Intensitätsfactor, n die Schwingungszahl in 2π Secunden, h_1 und h_2 die Dämpfungen im Sender und Empfänger.

Für $h_2 = 0$ wird

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2\,n\,h_1},$$

für $h_1 = h_2$ wird

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2\,n\,h_1}\cdot\frac{1}{e}.$$

Verminderung der Dämpfung im Empfänger hilft daher nicht allzuviel, da die Amplitude für verschwindende Dämpfung nur e mal so gross ist, wie für $h_1 = h_2$. Da wir gleiche Form von Sender und Empfänger vorausgesetzt haben, so sind h_1 und h_2 annähernd gleich.

1) V. Bjerknes, l. c.

Für gleiche Dämpfung $h_1 = h_2 = h$, aber ungleiche Schwingungszahl (n_1 und n_2) wird:

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{n_1 + n_2} \frac{e^{-\frac{2h}{n_1 - n_2} \operatorname{arctg} \frac{n_1 - n_2}{2h}}}{\sqrt{h^2 + \left(\frac{n_1 - n_2}{2}\right)^2}}.$$

M für $n_1 = n_2$ also für Unisono, dividirt durch den Wert von M für irgend eine Dissonanz ($n_1 - n_2$), giebt das oben (p. 687) definirte „Empfindlichkeitverhältnis". Das Wachsen des Empfindlichkeitsverhältnisses mit der Dissonanz wird am einfachsten dargestellt in seiner Abhängigkeit von $n_1 - n_2/2h$. Bei der Berechnung der folgenden Tabelle ist $n_1 + n_2 = 2n$ gesetzt, also angenommen, dass die Dissonanz nur klein ist.

$\frac{n_1 - n_2}{2h}$	0	1	2	3	4	10	20	30
Empfindlichkeitsverhältnis	1	1,14	1,41	1,76	2,11	4,31	7,93	11,6

Wir haben oben für das Empfindlichkeitsverhältnis bei dem gerade noch eine sichere Verständigung ohne Störung wahrscheinlich ist, den Wert 2 angenommen. Aus der Tabelle ergiebt sich, dass die dafür „notwendige Dissonanz" sich aus

$$\frac{n_1 - n_2}{2h} = 3{,}7 \quad \text{zu} \quad n_1 - n_2 = 7{,}4\,h$$

berechnet. Hieraus

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{7{,}4\,h}{n_2} + 1 = \frac{7{,}4\,h}{2\pi N_2} + 1 = 1 + \frac{3{,}7\,\gamma}{\pi}.$$

Das logarithmische Decrement γ hatten wir oben für einen einfachen verticalen Draht zu $^1/_4$ gefunden. Mithin

$$\frac{n_1}{n_2} = 1 + \frac{3{,}7}{4\pi} = 1{,}30.$$

Bei gleicher Entfernung aller Sender wird man hiernach mit folgenden Wellenlängen gleichzeitig telegraphiren können, ohne dass eine Störung wahrscheinlich ist: 100, 130, 169, 220, 286, 371, 482, 627, 815, also kann man, wenn man als Grenzen der verwendbaren Wellenlängen 100 und 1000 m ansieht, mit neun Sendern gleichzeitig Nachrichten austauschen.

Vermutlich ist nun das Empfindlichkeitsverhältnis mit 2 zu niedrig gegriffen; nehmen wir es zu 4 an, so wird $n_1 - n_2 = 18\,h$ und die Anzahl der möglichen Wellenlänge sinkt auf 5 : 100, 171, 293, 500, 855 m. Wenn wir nun noch die

Bedingung fallen lassen, dass die Entfernung aller Sender von dem Empfänger gleich sein soll, und eine Verringerung der Entfernung auf ein Drittel zulassen, so steigt die notwendige Dissonanz auf $n_1 - n_2 = 164\,h$ und wir haben nur noch zwei mögliche Wellenlängen 100 und 355 oder auch 282 und 1000 m.

Slaby und Arco haben bei ihren bekannten Versuchen dieses von der Theorie als möglich hingestellte Resultat gerade erreicht. Sie haben auf eine Entfernung von 4 km mit einer Wellenlänge von 140 m und auf eine Entfernung von 14 km mit einer Wellenlänge von 600 m *gleichzeitig* ohne Störung telegraphirt.

Für die praktische Verwendung genügen offenbar diese Resultate nicht: die Resonanz ist lange nicht scharf genug, die notwendigen Dissonanzen zu gross. Ausserdem ist bei diesem „einfachen" System die Energie der ausgesandten Wellen, wie wir sogleich besprechen werden, verhältnismässig klein.

Gekoppelte Systeme.

Einen grossen Fortschritt[1]) in der drahtlosen Telegraphie bedeutet die Einführung *gekoppelter Systeme* durch F. Braun.[1]) Die elektrischen Schwingungen werden nicht in dem stark gedämpften Mast selbst erregt, sondern in einem schwach gedämpften primären elektrischen System mit grosser Capacität, also grossem Energievorrat, und von hier aus entweder elektromagnetisch oder direct auf den Mast übertragen. Die von ihm ausgestrahlte Energie wird daher zunächst wieder von dem primären System aus ersetzt und auf diese Weise die Schwingung länger aufrecht erhalten.

Aus einem bekannten akustischen Analogon wird die Wirkungsweise der Koppelung am besten hervorgehen: Man kann eine Stimmgabel durch eine gleichgestimmte andere in grösserer Entfernung zum Mittönen bringen, wenn man beide Stimmgabeln auf Resonanzkästen setzt. Die Stimmgabeln allein wirken wenig aufeinander, weil ihre Ausstrahlung zu gering ist. Die Resonanzkästen allein ebenfalls nicht: ihr Energievorrat ist klein, die Ausstrahlung gross, daher sind die Schwingungen zu schnell gedämpft. Die Resonanzkästen

1) Die Bedeutung dieses Fortschrittes wird vielleicht am besten dadurch charakterisirt, dass sowohl Marconi als Slaby inzwischen zu der Braun'schen Methode der gekoppelten Systeme übergegangen sind (vgl. F. Braun, Physik. Zeitschr. 3. p. 148. 1901).

müssen mit den Stimmgabeln gekoppelt werden, damit die von dem aussendenden Resonanzkasten abgegebene Energie wieder ersetzt und die von dem empfangenden Resonanzkasten aufgenommene Energie aufgespeichert werden kann.

Braun hat die Koppelung zunächst bei dem Sender durchgeführt. Das primäre System ist „geschlossen", d. h. es strahlt wenig Energie aus und besteht in einem Condensator (C_1) und einer Inductionsrolle (L_1). An dieses System ist entweder elektromagnetisch (Fig. 1) oder direct (Fig. 2) der eigentliche Sender in Form eines verticalen Drahtes gekoppelt.

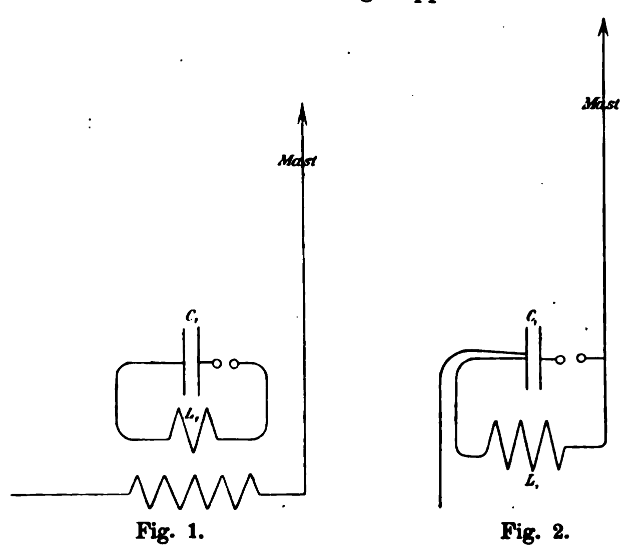


Fig. 1. Fig. 2.

Das Princip ist bei beiden Methoden dasselbe: die directe Methode ist theoretisch nicht ganz so übersichtlich, ich werde daher den folgenden Betrachtungen die elektromagnetische Koppelung zu Grunde legen.

Die allgemeine Theorie der Resonanzschwingungen gekoppelter, gedämpfter Systeme habe ich in einer früheren Arbeit[1]) gegeben. Es ist dort nur die Kraft- oder elektrische Koppelung eingehender behandelt. Von der Beschleunigungs- oder elektromagnetischen Koppelung ist der Nachweis geführt, dass sie sich nur durch Grössen zweiter Ordnung von der Kraftkoppelung unterscheidet (d. h. durch Grössen von der

1) M. Wien, Wied. Ann. 61. p. 151. 1897.

Ordnung des Einflusses der Dämpfung auf die Schwingungszahl). Da es hier nur auf die Grössenordnung ankommt, so können wir die Resultate der Theorie der Kraftkoppelung direct auf die elektromagnetische Koppelung anwenden.

Die Uebertragung der Gleichungen von elastischen auf elektrische Systeme ist in der Arbeit nur für die Stromintensität vorgesehen, wir haben es hier mit Schwingungen des Potentiales zu thun, und müssen zunächst sehen, welche Aenderungen die Formeln dadurch erleiden.

Die Differentialgleichungen für die freien Schwingungen zweier elektromagnetisch gekoppelter Systeme mit den Widerständen W_1 und W_2, den Selbstpotentialen L_1 und L_2, den Capacitäten C_1 und C_2 und dem gegenseitigen Inductionscoefficienten L_{12} lauten für die Stromintensität J:

$$\frac{J_1}{C_1 L_1} + \frac{W_1}{L_1}\frac{d J_1}{d t} + \frac{d^2 J_1}{d t^2} + \frac{L_{12}}{L_1}\frac{d^2 J_2}{d t^2} = 0,$$

$$\frac{J_2}{C_2 L_2} + \frac{W_2}{L_2}\frac{d J_2}{d t} + \frac{d^2 J_2}{d t^2} + \frac{L_{12}}{L_2}\frac{d^2 J_1}{d t^2} = 0,$$

für das Potential V

$$\frac{V_1}{C_1 L_1} + \frac{W_1}{L_1}\frac{d V_1}{d t} + \frac{d^2 V_1}{d t^2} + \frac{C_2}{C_1}\cdot\frac{L_{12}}{L_1}\frac{d^2 V_2}{d t^2} = 0,$$

$$\frac{V_2}{C_2 L_2} + \frac{W_2}{L_2}\frac{d V_2}{d t} + \frac{d^2 V_2}{d t^2} + \frac{C_1}{C_2}\cdot\frac{L_{12}}{L_2}\frac{d^2 V_1}{d t^2} = 0.$$

Während die Koppelungscoefficienten bei der Intensität J

$$\tau_1 = \frac{L_{12}}{L_1} \quad \text{und} \quad \tau_2 = \frac{L_{12}}{L_2}$$

waren, sind sie für das Potential:

$$\tau_1 = \frac{C_2}{C_1}\cdot\frac{L_{12}}{L_1} \quad \text{und} \quad \tau_2 = \frac{C_1}{C_2}\cdot\frac{L_{12}}{L_2}.$$

Wir nehmen wieder eine genaue Uebereinstimmung der Schwingungszahlen der beiden Systeme an dann ist

$$n_1 = \frac{1}{L_1 C_1} = n_2 = \frac{1}{L_2 C_2}$$

und

$$\tau_1 = \frac{L_{12}}{L_2}, \quad \tau_2 = \frac{L_{12}}{L_1}.$$

Demnach erhalten wir die Potentialgleichungen aus den Intensitätsgleichungen, wenn wir τ_1 und τ_2 vertauschen.

Auf die Berechnung der Schwingungszahl und Dämpfung der gemeinsamen Schwingungen hat das keinen Einfluss, weil darin nur das Product der Koppelungscoefficienten $\tau_1 \tau_2 = \tau^2$

vorkommt, jedoch hängt das Verhältnis der Amplituden im primären und secundären System von τ_1 und τ_2 selbst ab.

Die Resultate der Theorie waren kurz folgende: *Es entstehen in beiden Systemen zwei voneinander unabhängige Schwingungen mit im allgemeinen verschiedenen Schwingungszahlen und Dämpfungen:*

$$V_1 = A_1 e^{-\delta_1 t} \sin(\nu_1 t + \varphi_1) + B_1 e^{-\delta_2 t} \sin(\nu_2 t + \psi_1),$$

$$V_2 = A_2 e^{-\delta_1 t} \sin(\nu_1 t + \varphi_2) + B_2 e^{-\delta_2 t} \sin(\nu_2 t + \psi_2).$$

$\nu_1\ \nu_2\ \delta_1\ \delta_2$ und A_2 / A_1, B_2 / B_1 hängen von den Constanten der beiden Einzelsysteme: den Schwingungszahlen n_1 und n_2, den Dämpfungen h_1 und h_2 und den Koppelungscoefficienten τ_1 und τ_2 ab; $A_1\ B_1$ und die Phasendifferenzen ausserdem von den Anfangsbedingungen, d. h. von der Art der Anregung der Schwingungen.

Das Verhältnis der Amplituden in beiden Systemen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\tau_2}{\sqrt{\left\{1 + \frac{2\,\delta_1 h_2}{\nu_1^2 + \delta_1^2} + \frac{n^2(\delta_1^2 - \nu_1^2)}{(\nu_1^2 + \delta_1^2)^2}\right\}^2 + 4\,\nu_1^2 \left\{\frac{h_2}{\nu_1^2 + \delta_1^2} - \frac{n^2\,\delta_1}{(\nu_1^2 + \delta_1^2)^2}\right\}^2}},$$

oder indem wir δ_1^2 neben ν_1^2, also den Einfluss der Dämpfung auf die Schwingungszahl vernachlässigen:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\nu_1^2 \frac{L_{12}}{L_1}}{\sqrt{(\nu_1^2 - n^2) + 4\left(h_2 \nu_1 - \delta_1 \frac{n^2}{\nu_1}\right)^2}}$$

und entsprechend:

$$\frac{B_2}{B_1} = \frac{\nu_2^2 \frac{L_{12}}{L_1}}{\sqrt{(\nu_2^2 - n^2)^2 + 4\left(h_2 \nu_2 - \delta_2 \frac{n^2}{\nu_2}\right)^2}}.$$

Wir haben zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

1. *Vorherrschende Koppelung* $\tau n > h_1 - h_2$ oder

$$\frac{n \,.\, L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}} > \frac{W_1}{2 L_1} - \frac{W_2}{2 L_2},$$

$$\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2}, \quad \nu_1 = n + \frac{1}{2}\sqrt{\tau^2 n^2 - (h_1 - h_2)^2},$$

$$\nu_2 = n - \frac{1}{2}\sqrt{\tau^2 n^2 - (h_2 - h_2)^2},$$

also gleiche Dämpfung und verschiedene Schwingungszahlen.

2. *Vorherrschende Dämpfung* $\tau n < h_1 - h_2$,

$$\nu_1 = \nu_2 = n.$$

$$\delta_1 = \frac{h_1 + h_2}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(h_1 - h_2)^2 - \tau^2 n^2},$$

$$\delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{(h_1 - h_2)^2 - \tau^2 n^2},$$

oder angenähert

$$\delta_1 = h_1 + \frac{\tau^2 n^2}{4(h_2 - h_1)}, \quad \delta_2 = h_2 - \frac{\tau^2 n^2}{4(h_2 - h_1)},$$

also gleiche Schwingungszahlen, aber verschiedene Dämpfung.

Beide Grenzfälle lassen sich leicht an dem bekannten Beispiel für die Rückwirkung resonirender Systeme, den sympathischen Pendeln demonstriren: Die Koppelung kann durch die Spannung des Drahtes, an dem die beiden Pendel aufgehängt sind, variirt werden. Die Dämpfung wird je nach dem Gewicht der Pendel entweder durch Umkleben mit Watte oder durch Einsenken in eine Flüssigkeit vergrössert. Durch Verändern der Fadenlänge kann man eine beliebige Dissonanz zwischen den beiden Pendeln herstellen.

Betrachten wir zunächst den ersten Grenzfall, wo die *Koppelung vorherrscht.*

Die Dämpfung ist bei beiden Schwingungsarten das arithmetische Mittel derjenigen der beiden Systeme, im besten Fall ($h_1 = 0$) kann die Dämpfung der ausgesandten Wellen auf diese Weise auf die Hälfte reducirt werden. Für unseren Zweck, die Erzeugung einer ausgebildeten Resonanz, nützt uns daher diese Art der Koppelung wenig.

Der Vorteil dieser Koppelung liegt nach einer anderen Seite hin: Das Amplitudenverhältnis A_2 / A_1 ergiebt sich unter Vernachlässigung der quadratischen Correctionsglieder zu:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{(n + \sqrt{\tau^2 n^2 - (h_1 - h_2)^2})\,\tau_2}{\tau n}$$

oder da, wie vorausgesetzt, τn gross gegen h_1 und h_2 ist, angenähert:

$$\frac{A_2}{A_1} = (1 + \tau)\sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} = \left(1 + \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right)\sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \left(1 + \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right)\sqrt{\frac{C_1}{C_2}},$$

ebenso:

$$\frac{B_2}{B_1} = (1 - \tau)\sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} = \left(1 - \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right)\sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \left(1 - \frac{L_{12}}{\sqrt{L_1 L_2}}\right)\sqrt{\frac{C_1}{C_2}}.$$

Da die Schwingungszahlen der A- und der B-Schwingungen, ν_1 und ν_2, verschieden sind, so erhalten wir *Schwebungen.* An sich dürften dieselben nicht weiter störend wirken, da sowohl im primären wie im secundären System die Amplituden der beiden Schwingungen sich dadurch zeitweilig addiren, also zu einem höheren Maximalwert des Potentials Veranlassung geben. Die Energie pendelt zwischen den beiden Systemen hin und her; die zunächst allein im primären System vorhandene Energie geht dabei zeitweilig annähernd vollständig auf das secundäre System über.

Die Phase der beiden Schwingungen im secundären System ist zunächst entgegengesetzt; nach Verlauf einer halben Schwebung $(1/2 N\tau)$ ist sie jedoch gleich und wir erhalten als Maximum des Potentials — vorläufig ohne Berücksichtigung der Dämpfung —

$$V_2 = A_2 + B_2 = \left\{A_1 + B_1 + \tau(A_1 - B_1)\right\}\sqrt{\frac{L_2}{L_1}},$$

also nur wenig verschieden von

$$(A_1 + B_1)\sqrt{\frac{L_2}{L_1}} \quad \text{oder von} \quad V_1\sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = V_1\sqrt{\frac{C_1}{C_2}}.$$

Mithin ist das Maximum des Potentials im secundären System $\sqrt{L_2/L_1}$ mal grösser als das Funkenpotential V_1 im primären System. Wenn man demnach die Capacität des primären Systems vergrössert und das Selbstpotential entsprechend kleiner macht, indem man einen kurzen Schliessungskreis mit nur wenigen Windungen anwendet, so kann man das Amplitudenverhältnis V_2/V_1 ganz wesentlich erhöhen. Nun ist man bei der Potentialdifferenz an der Funkenstrecke an gewisse Grenzen gebunden, da man, um „wirksame“ Funken zu erhalten, nicht über eine Schlagweite von ca. 1 cm, also ein Funkenpotential von ca. 30 000 Volt hinausgehen darf. Bei dem „einfachen“ Sender ist daher damit der Maximalwert des Potentials gegeben, bei dem gekoppelten Sender kann derselbe, wie gesagt, etwa auf das $\sqrt{L_2/L_1}$ fache erhöht werden.

Wegen der Dämpfung muss hier noch eine kleine Correction eingeführt werden: während der Zeit einer halben Schwebuug $(1/2 N\tau)$, bis die Maximalamplitude im secundären System erreicht ist, wird die Schwingung gedämpft, und

zwar ist die Amplitude mit $e^{-\delta_1/2N\tau}$ zu multipliciren, sodass der definitive Ausdruck für das Amplitudenverhältnis lautet:

$$\frac{V_2}{V_1} = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}}\, e^{-\delta_1/2N\tau}.$$

Als Beispiel soll hier und im Folgenden immer eine mittlere Wellenlänge, also $\lambda = 300$ m, bei der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Demnach haben wir eine Masthöhe von ca. $l = 75$ m, eine Schwingungszahl in der Secunde $N = 10^6$ und in 2π Secunden $n = 2\pi . 10^6$. Die Constanten des primären Systems seien:

$$L_1 = 1000 \text{ cm}, \quad C_1 = \frac{1}{n^2 L_1} = 0{,}0253 \text{ Mikrof.},$$

$$W_1 \text{ (Funkenstrecke)} = 1 \text{ Ohm}.$$

Bei dem secundären System, dem Mast, ist:

$$L_2 = 4\,l\left(\ln\frac{4\,l}{r} - 1\right) = 3{,}5 . 10^5, \quad C_2 = 7 . 10^{-5} \text{ Mikrof.},$$

$$W_2 = 2\,L_2\,N\gamma = 175 \text{ Ohm.}^{1)}$$

Hieraus

$$h_1 = \frac{W_1}{2\,L_1} = 5 . 10^5, \quad h_2 = 2{,}5 . 10^5.$$

Wenn wir die gegenseitige Induction $L_{12} = 10^4$ annehmen[2]), so wird $\tau = 0{,}535$, $n\tau = 3{,}4 . 10^6$ und die Schwingungszahlen und Dämpfungen der entstehenden Wellenzüge:

$$\nu_1 = 4{,}58 . 10^6, \qquad \nu_2 = 7{,}98 . 10^6,$$

$$\frac{\nu_1}{2\pi} = 0{,}72 . 10^6, \qquad \frac{\nu_2}{2\pi} = 1{,}27 . 10^6,$$

$$\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2} = 3{,}75 . 10^5,$$

das logarithmische Decrement:

$$0{,}375 = \frac{1}{2{,}67}.$$

---

1) Es ist dies der Wert des Widerstandes, durch den die Wirkung aller übrigen Energieverluste ersetzt werden würde — „wirksamer Widerstand".

2) Um eine gegenseitige Induction zu ermöglichen, muss am unteren Ende des Mastes eine Inductionsrolle eingeschaltet und dieser dafür etwas kürzer gemacht werden (vgl. Braun, „Drahtlose Telegraphie durch Wasser und Luft", Leipzig 1901).

Das Amplitudenverhältnis V_2 / V_1 ist angenähert gleich

$$\sqrt{\frac{C_1}{C_2}} = \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = \sqrt{350} = 18,7$$

oder mit Berücksichtigung der Dämpfung

$$18,7 \, . \, e^{-\delta_1 / 2 N \tau} = 18,7 \, . \, 0,70 = 13,1 \, .$$

Wenn demnach das primäre System eine Potentialamplitude von 30000 Volt besass, so erhält das secundäre System eine solche von ca. 400000 Volt. Diese starke Steigerung des Potentials durch eine derartige Koppelung ist sowohl von Braun als auch von Slaby und Arco nachgewiesen und in ihren Vorträgen demonstrirt worden.

Die in dem Condensator C_1 aufgespeicherte Energie ist verhältnismässig klein:

$$\frac{C_1 V^2}{2} = \frac{2,58 \, . \, 10^{-17} (30000 \, . \, 10^8)^2}{2} = 1,15 \, . \, 10^8 \, \text{Erg} = 11,5 \text{ Watt-Sec.}$$

Die „Leistung“ wird jedoch wegen der Kürze der Zeit, in der die Energie aufgebraucht wird, sehr gross. Nehmen wir an, dass die ausgestrahlte Energie während der Zeit, in der die Anfangsamplitude auf $1 / e$ ihres Wertes sinkt, gleich $^1/_3$ der Gesamtenergie ist — ein sehr grosser Teil wird in dem Funken verbraucht —, so erhalten wir, da das logarithmische Decrement gleich 1 / 2,67 war, während dieser Zeit von 2,67 Schwingungen eine mittlere Leistung von

$$\frac{11,5}{3 \, . \, 2,67 \, . \, 10^{-6}} \text{ Watt} = 1437 \text{ Kilowatt oder } 1955 \text{ Pferdekräften.}$$

Auf dieser explosionsartigen Aussendung von Energie, und darauf, dass der Cohärer kein integrirender Apparat ist, sondern auf Leistung reagirt, beruht die Möglichkeit der drahtlosen Telegraphie auf weite Entfernung.

Wir kommen jetzt zu dem *Grenzfall 2*, wo die *Dämpfung die Koppelung überwiegt.* Dann ist $\nu_1 = \nu_2 = n$ und

$$\delta_1 = h_1 + \frac{\tau^2 n^2}{4 (h_2 - h_1)}, \qquad \delta_2 = h_2 - \frac{\tau^2 n^2}{4 (h_2 - h_1)} \, .$$

Wenn τn klein ist und h_2 gross gegen h_1, so haben wir offenbar eine stark gedämpfte Schwingung (δ_2), die, da sie schnell verschwindet und eine sehr geringe Energie besitzt, uns nicht weiter interessirt, und eine schwach gedämpfte Schwingung (δ_1), bei der die Dämpfung nicht viel grösser ist als h_1. Demnach

können wir durch diese Art der Koppelung die Dämpfung herabdrücken, jedoch wird auf der anderen Seite wegen der losen Koppelung die Maximalamplitude des Potentials lange nicht so hoch, wie bei der vorigen Art der Koppelung. Das Amplitudenverhältnis ergiebt sich einfach zu:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n\,\tau_2}{2\,(h_2 - \delta_1)}$$

oder da δ_1 klein gegen h_2

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n\,\tau_2}{2\,h_2} = \frac{n\,L_{12}}{2\,W_2} \cdot \frac{L_2}{L_1}.$$

Ein Zahlenbeispiel wird wieder die Verhältnisse erläutern. Wir nehmen wie oben die Wellenlänge $\lambda = 300$ m, $N = 10^6$, $n = 2\pi . 10^6$. Die Constanten des primären Systems seien:

$L_1 = 5 . 10^4$, $C_1 = 4{,}7 . 10^{-4}$ Mikrof., $h_1 = \frac{10^9}{2 . 5 . 10^4} = 10^4$, $\gamma_1 = \frac{1}{100}$,

die des secundären, wie oben:

$L_2 = 3{,}5 . 10^5$, $C_2 = 7 . 10^{-5}$ Mikrof., $h_2 = 2{,}5 . 10^5$, $\gamma_2 = \frac{1}{4}$;

Die Koppelung sei lose: $L_{12} = 10^3$, $n\,\tau = 4{,}8 . 10^4$, $\tau = 7 . 10^{-3}$. Sie ist also beinahe 100 mal loser als bei den soeben betrachteten enggekoppelten Systemen. Hieraus ergiebt sich $\delta_1 = 10^4 + 2{,}3 . 10^3 = 1{,}23 . 10^4$ und das logarithmische Decrement $\gamma_1 = 1{,}23 . 10^{-2}$. Dasselbe ist demnach gegenüber dem einfachen System ($\gamma_1 = {}^1/_4$) um mehr als das 20 fache kleiner geworden.

Das Amplitudenverhältnis ist:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{n\,L_{12}}{2\,W_2} \cdot \frac{L_2}{L_1} = \frac{2\,\pi . 10^6 . 10^3}{2 . 175 . 10^9} \cdot \frac{3{,}5 . 10^5}{5 . 10^4} = 0{,}13.$$

Wir erhalten mithin jetzt an Stelle der Vergrösserung der Amplitude des Potentials eine Verkleinerung derselben durch die Koppelung, sie ist 7—8 mal so klein wie bei dem einfachen System, und ca. 100 mal so klein, wie bei dem gekoppelten System mit vorherrschender Koppelung. Mit dieser starken Verminderung der Amplitude ist die geringe Dämpfung erkauft; man erhält damit aber auch die Möglichkeit einer ausgebildeten Resonanz.

Mit Hülfe verschiedener Arten der Koppelung lässt sich mithin sowohl eine mächtige aber schnelle gedämpfte Erregung erzielen, die in grosse Ferne dringt, als auch ein langsam ab-

nehmender schwacher Wellenzug, der im stande ist, gleichgestimmte Resonatoren zu erregen, aber an allen übrigen wirkungslos vorüberzieht, — ein Kanonenschuss, der weithin hörbar ist, oder ein sanfter, langsam abklingender Stimmgabelton, der so schwach er ist, eine genau gleichgestimmte schwere Stimmgabel in merkliche Schwingungen zu bringen vermag, aber ohne Wirkung bleibt, sowie eine kleine Dissonanz vorhanden ist.

Hr. Prof. Braun war so freundlich, mir die Dimensionen seines Erregersystems in Helgoland mitzuteilen. Sehen wir zu, welchem von beiden der soeben betrachteten Grenzfälle dasselbe sich nähert.

Die Wellenlänge betrug 140 m, daher $N = 2{,}14 \,.\, 10^6$ und $n = 1{,}34 \,.\, 10^7$.

$L_1 = 2500$, $W_1 = 1$ Ohm, $h_1 = 2 \,.\, 10^5$, $C_1 = 2{,}7 \,.\, 10^{-3}$ Mikrof.,
$L_2 = 1{,}52 \,.\, 10^5$, $h_2 = 5{,}3 \,.\, 10^5$, $C_2 = 3{,}7 \,.\, 10^{-5}$ Mikrof.,
$L_{12} = 7 \,.\, 10^3$, $n\tau = n \,.\, 0{,}36 = 4{,}8 \,.\, 10^6$.

Hieraus die Schwingungszahlen und Dämpfungen der entstehenden Wellenzüge:

$\nu_1 = 1{,}58 \,.\, 10^7$, $\nu_2 = 1{,}10 \,.\, 10^7$, $\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2} = 3{,}65 \,.\, 10^5$

oder ein logarithmisches Decrement von $0{,}17 = \frac{1}{5{,}9}$

$$\frac{V_2}{V_1} = e^{-\delta_1/2N\tau} \sqrt{\frac{L_2}{L_1}} = 6{,}2 \,.$$

Also liegt das Braun'sche System zwischen den beiden oben besprochenen Grenzfällen, jedoch ist die Koppelung vorherrschend; es werden kräftige, stark gedämpfte Wellenzüge ausgesandt, die geeignet sind, Zeichen mit Sicherheit weit zu übertragen, jedoch eine stärker ausgebildete Resonanz nicht möglich erscheinen lassen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes möchte ich nochmals hervorheben, dass in den obigen Entwickelungen eine Hypothese steckt, dass nämlich der Funkenwiderstand im primären Kreis ca. 1 Ohm beträgt. Für die Systeme mit vorherrschender Koppelung ist das ziemlich bedeutungslos, da es dabei nicht so genau auf die Dämpfung im primären Kreise ankommt, wohl aber bei dem Grenzfall 2, wo die Koppelung eine lose ist. Die Dämpfung δ_1 ist dabei annähernd gleich h_1 und diese wieder wesentlich durch den Funkenwiderstand bedingt.

Braun schätzt denselben bei seinen Versuchen, also bei einer Selbstinduction $L_1 = 2500$ cm und einer Capacität von $2{,}7 \,.\, 10^{-8}$ Mikrof., wie gesagt, zu *höchstens* einige Zehntel Ohm. Wenn wir annehmen, dass dieser niedrige Widerstand von ca. 0,2 Ohm, auch wenn die Selbstinduction, wie es oben geschehen ist, erhöht wird, der gleiche bleibt, so können wir noch ein wesentlich geringeres logarithmisches Decrement und damit ein noch vollkommenere Resonanz erzielen. Wenn jedoch bei Erhöhung die Selbstinduction und dementsprechender Verminderung der Capacität der Funkenwiderstand steigt, so kommt es darauf an, in welchem Maasse dies der Fall ist. Wächst der Widerstand umgekehrt proportional der elektrischen Energie, also der Wurzel aus der Capacität, so kommen wir bei unserem obigen Beispiel etwa auf 1 Ohm Widerstand, was also unserer Voraussetzung entsprechen würde. Wächst der Funkenwiderstand jedoch umgekehrt proportional der Capacität selbst, so würden wir 4 Ohm Widerstand erhalten, und damit wäre eine wirklich scharfe Resonanz bei der Telegraphie ohne Draht kaum zu erreichen.

Der Empfänger.

Mit der Einrichtung des Empfängers scheint man sich viel weniger eingehend beschäftigt zu haben, wie mit der des Senders, wenigstens ist in der Literatur nur wenig darüber zu finden.

Gemäss dem akustischen Analogon der beiden resonirenden Stimmgabeln müsste der Empfänger genau das Spiegelbild des Senders sein, d. h. mit dem Mast müsste durch elektromagnetische Koppelung als secundärer Leiter ein schwach gedämpftes System mit grosser Capacität verbunden sein. Dadurch würde eine möglichst grosse *Stromstärke* im secundären System erzielt werden. Da jedoch der Cohärer auf maximale *Potentialdifferenzen* reagirt, so muss der secundäre Kreis umgekehrt so eingerichtet werden, dass die Amplitude des Potentials erhöht wird, d. h. man muss ihm eine hohe Selbstinduction und eine niedrige Capacität geben.

Nun kann man mit der Capacität nicht ganz beliebig heruntergehen, weil sonst die Capacität der Inductionsrollen und der Zuleitungen zu sehr mitsprechen würde. Wir nehmen daher als kleinste zulässige Capacität 10^{-5} Mikrof. an, also

elektrostatisch die Capacität 9, dargestellt durch einen Kohlrausch'schen Condensator von 100 cm² Fläche bei ca. 0,8 cm Plattenabstand. Für $N = 10^6$ erhalten wir als zugehörige Selbstinduction $2{,}5 \cdot 10^6$. Der Widerstand einer solchen Rolle kann leicht auf 0,5 Ohm oder noch weniger gebracht werden, sodass die Dämpfung des secundären Kreises höchstens 10^3 beträgt, ein so geringer Wert, dass er gegen die Dämpfung des Mastes und die der eintreffenden Welle im allgemeinen vernachlässigt werden kann.

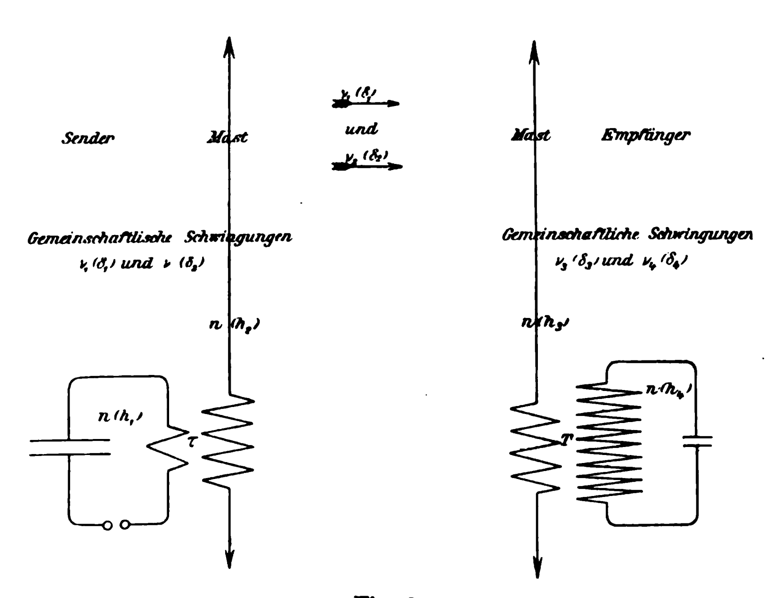


Fig. 3.

Wir wollen nun sehen, wie sich der Empfänger verhält, wenn er von den Wellenzügen unserer verschiedenen Sender getroffen wird, und zwar soll die Wirkung verglichen werden, wenn von allen drei oben behandelten Senderarten — einfacher, enggekoppelter und losegekoppelter Sender — Wellenzüge *gleicher Maximalamplitude* (*M*) den Empfänger treffen. Da nun der Mast bei allen Empfängern gleich ist, so ist auch ihr „Absorptionsvermögen" und damit der Bjerknes'sche „Intensitätsfactor" $\mathfrak{A}$ gleich. Verschieden ist nur die Dämpfung der eintreffenden Wellen und die innere Einrichtung des Empfängers.

Die Schwingungszahlen der auftreffenden Wellenzüge sind nach den obigen Bezeichnungen ν_1 bez. ν_2 (vgl. Fig. 3) ihre Dämpfungen δ_1 bez. δ_2. Die Schwingungszahlen der beiden Einzelsysteme des Empfängers seien n_3 und n_4 und es sei $n_3 = n_4 = n = n_1 = n_2$, d. h. alle vier Eigenschwingungen der Einzelsysteme in Sender und Empfänger sind in Unisono. Die Dämpfungen der beiden Empfängersysteme seien h_3 und h_4. Da das primäre System des Empfängers (der Mast) genau so eingerichtet ist wie das secundäre System des Senders, so ist $h_3 = h_2$.

1. *Einfacher Sender und Empfänger.* Dieser Fall ist schon oben (p. 690) behandelt. Es war für gleiche Dämpfung im Sender und Empfänger

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2\,n\,h} \cdot \frac{1}{e},$$

oder für unsere Schwingungszahl $N = 10^6$, $h = 2{,}5 \,.\, 10^5$

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{4\,\pi\, 10^6 \,.\, 2{,}5 \,.\, 10^5 \,.\, e} = \frac{\mathfrak{A}}{8{,}5 \,.\, 10^{12}}.$$

2. *Enggekoppelter Sender und Empfänger.* Wir erhielten zwei von dem Sender ausgehende Wellenzüge mit verschiedener Schwingungszahl

$$\nu_1 = n\left(1 + \frac{\tau}{2}\right) \quad \text{und} \quad \nu_2 = n\left(1 - \frac{\tau}{2}\right),$$

aber gleicher Dämpfung

$$\delta_1 = \delta_2 = \frac{h_1 + h_2}{2}.$$

Im Empfänger sind die Eigenschwingungszahlen der beiden Einzelsysteme $n_3 = n_4 = n$, ihr Koppelungscoefficient T sei gleich τ, ebenso gross wie beim Sender. Dann sind auch die beiden Schwingungszahlen der resultirenden Schwingungen dieselben:

$$\nu_3 = n\left(1 + \frac{T}{2}\right) = \nu_1 \quad \text{und} \quad \nu_4 = n\left(1 - \frac{T}{2}\right) = \nu_2.$$

Ich bemerke hierzu, dass wegen der hohen Dämpfung bei enggekoppelten Systemen eine sehr genaue Uebereinstimmung aller dieser Schwingungszahlen nicht erforderlich ist. Die Dämpfungen sind

$$\delta_3 = \delta_4 = \frac{h_3 + h_4}{2},$$

oder da, wie oben auseinandergesetzt, h_4 sehr klein ist,

$$\delta_3 = \delta_4 = \frac{h_3}{2} = \frac{h_2}{2}.$$

Eine strenge Ableitung der Bjerknes'schen Maximalamplitude M für gekoppelte Systeme führt zu sehr complicirten Gleichungen, jedoch lässt sich die Wirkung der Koppelung der Empfänger in folgender Weise schätzen[1]:

Die Dämpfung der gemeinsamen Schwingung des gekoppelten Empfängers ist nur halb so gross, wie die des einfachen Empfängers ($\delta_3 = \delta_4 = h_3/2$), daher ist die Maximalamplitude grösser, als bei jenem. Andererseits ist die Dämpfung der eintreffenden Welle etwas grösser — in unserem Zahlenbeispiel $3{,}75 \,.\, 10^6$ gegen $2{,}5 \,.\, 10^6$ — und die gesamte übertragene Energie verteilt sich gleichmässig auf beide Systeme des Empfängers, dadurch wird die Amplitude kleiner als bei dem einfachen Empfänger. Beide Wirkungen dürften sich etwa compensiren, sodass wir bei gleicher Maximalamplitude der eintreffenden Welle ungefähr auf die gleiche Energie in jedem der beiden Systeme des gekoppelten Empfängers rechnen können, wie in dem einfachen Empfänger. Die Potentialamplitude wird jedoch hinauftransformirt, indem im secundären System die Selbstinduction grösser und die Capacität entsprechend kleiner ist als im primären System. Und zwar ist nach der obigen Ableitung (p. 697)

$$\frac{V_4}{V_3} = \sqrt{\frac{L_4}{L_3}} = \sqrt{\frac{C_3}{C_4}}.$$

In unserem Zahlenbeispiel war $L_3 = 3{,}5 \,.\, 10^6$, $L_4 = 2{,}8 \,.\, 10^6$, mithin $V_4 = 2{,}7 \,.\, V_3$. Demnach erhalten wir bei gleicher Amplitude der eintreffenden Welle im gekoppelten Empfänger eine 2,7 mal so grosse Potentialdifferenz wie im einfachen Empfänger: die Verbesserung ist also nicht allzu gross.

Da die Dämpfung der auftreffenden Wellen etwas grösser, die Dämpfung des gekoppelten Empfängers halb so gross ist wie die des einfachen Empfängers, so ist die Resonanz enggekoppelter Systeme etwa ebenso scharf wie die des einfachen Senders und Empfängers. Sie kann also dadurch charakterisirt werden (vgl. p. 691), dass zur Erzeugung des Empfindlichkeitsverhältnisses 2 die notwendige Dissonanz ca. 80 Proc. der Schwingungszahl betragen muss. Mithin können, wie oben bei den einfachen Systemen, so auch hier bei den enggekoppelten Systemen leicht gegenseitige

1) Anm. bei der Corr.: Eine strengere Theorie, welche ich Hrn. Prof. Sommerfeld-Aachen verdanke, führt zu den nämlichen Resultaten.

Störungen bei gleichzeitigem Telegraphiren mit verschiedenen Stationen eintreten.

Auf der anderen Seite ist die Entfernung, auf die hin Zeichen ausgetauscht werden können, bei enggekoppelten Systemen sehr gross. Wir haben oben gesehen, dass der eng gekoppelte Erreger Wellenzüge aussendet, deren Maximalamplitude bis zu 13 mal grösser ist, wie bei einem einfachen System; hier haben wir einen Empfänger, der etwa 2,7 mal so empfindlich ist, wie ein einfacher Empfänger. Wenn wir annehmen, dass die Amplitude des Potentials proportional der Entfernung abnimmt, so müsste man hiernach mit gekoppelten Systemen etwa 35 mal so weit telegraphiren können, wie mit einfachen Systemen. Mit diesen letzteren erreichte **Marconi** sogleich bei Beginn seiner Versuche 20 km, mit gekoppelten Systemen müsste daher bis auf 700 km hin eine Verständigung möglich sein, vorausgesetzt, dass bei der Uebertragung selbst keine Störungen durch die Krümmung der Erde etc. eintreten. Bei den praktischen Versuchen scheint man bisher nicht über 200 km hinausgekommen zu sein.

Die Möglichkeit einer so weiten Uebertragung beruht einmal darauf, dass die in dem grossen Condensator des Senders aufgesammelte elektrische Energie explosionsartig in einen kurzen Wellenzug von grosser Leistung verwandelt wird, in zweiter Linie darauf, dass dieser Wellenzug dann in geeigneter Weise in dem Empfänger aufgefangen und transformirt wird, und schliesslich vor allem auf der grossen Empfindlichkeit des Cohärers, in welchem wir ein Reagens auf Potentialschwingungen besitzen, das, wenn man als Maassstab für die Empfindlichkeit die zur Erregung notwendige Energie ansieht, die Netzhaut des Auges und das Trommelfell des Ohres weit übertrifft und sich nur mit unseren empfindlichsten Galvanometern vergleichen lässt.

3. *Losegekoppelter Sender und Empfänger.* Die beiden Wellenzüge des Senders (vgl. p. 696) haben gleiche Schwingungszahl $\nu_1 = \nu_2 = n$, aber ungleiche Dämpfung

$$\delta_1 = h_1 + \frac{n^2 \tau^2}{4(h_2 - h_1)}, \quad \delta_2 = h_2 - \frac{n^2 \tau^2}{4(h_2 - h_1)},$$

δ_1 ist klein gegen δ_2, daher brauchen wir nur die Schwingung mit der Dämpfung δ_1 zu berücksichtigen.

Im Empfänger ist ebenfalls $\nu_3 = \nu_4 = n$ und

$$\delta_3 = h_3 - \frac{n^2 T^2}{4(h_3 - h_4)}, \quad \delta_4 = h_4 + \frac{n^2 T^2}{4(h_3 - h_4)},$$

$h_3 = h_2$ ist gross gegen h_4, demnach brauchen wir nur die Schwingung mit der Dämpfung δ_4 zu berücksichtigen. Durch Verminderung des Koppelungscoefficienten T kann man die Dämpfung δ_4 bis auf den sehr niedrigen Wert h_4 (p. 703) herunterdrücken. Wegen der erheblich grösseren Dämpfung δ_1 der eintreffenden Wellen hat es nicht viel Zweck δ_4 sehr viel kleiner zu machen als δ_1. Es sei $\delta_4 = \delta_1 / 9$, so ergiebt sich aus unserer obigen Gleichung für δ_4, in der wir das sehr kleine h_4 vernachlässigen:

$$T^2 = \frac{L_{34}^2}{L_3 L_4} = \frac{4 h_3 \delta_4}{n^2} = \frac{4}{9} \frac{h_3 \delta_1}{n^2} \text{ und } L_{34} = \frac{2}{3n} \sqrt{h_3 \delta_1 L_3 L_4}.$$

Für unser Zahlenbeispiel $N = 10^6$ ergiebt sich hieraus

$$L_{34} = \frac{2}{6 . \pi . 10^6} \sqrt{2,5 . 10^5 . 1,23 . 10^4 . 3,5 . 10^5 . 2,5 . 10^6} = 5,3 . 10^3$$

und $T = 5,5 . 10^{-3}$, also ist die gegenseitige Induction und damit die Koppelung zwischen dem primären und secundären Systeme des Empfängers hier sehr gering und ca. 100 mal so klein wie bei dem soeben betrachteten enggekoppelten Empfänger.

Für die Wirkungsweise des lose gekoppelten Empfängers erhalten wir durch folgende Ueberlegung eine für unsere Zwecke genügende Annäherung.

Die Bjerknes'sche Theorie giebt bei einfachen Systemen für die Maximalamplitude des Empfängers:

$$M = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h_1} \cdot \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^{\frac{h_2}{h_1 - h_2}} = \frac{\mathfrak{A}}{2 n h_2} \cdot \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{\frac{h_1}{h_2 - h_1}},$$

d. h. man kann die beiden Dämpfungen im Sender und Empfänger vertauschen und erhält z. B. die gleiche Maximalamplitude, wenn eine ungedämpfte Schwingung auf ein gedämpftes System trifft, als wenn eine Schwingung mit gleicher Dämpfung auf einen ungedämpften Empfänger trifft.

Wenn wir dieses Princip auf unsere gekoppelten Systeme übertragen, so werden wir annähernd denselben Wert der Maximalamplitude erhalten, wenn wir auch hier die Dämpfungen von Sender und Empfänger vertauschen, und an Stelle, dass ein mit der Dämpfung δ_1 schwingender Wellenzug einen sehr schwach gedämpften Empfänger ($\delta_4 = \delta_1 / 9$) erregt, einen un-

gedämpften Wellenzug auf ein System von der stärkeren Dämpfung $\delta_4 = \delta_1$ auffallen lassen. Wir haben dabei den Vorteil, dass wir einfach die Gleichungen der *erzwungenen* Schwingungen gekoppelter Systeme unter der Einwirkung einer *permanenten periodischen Kraft* anwenden können. Für die Amplitude des secundären Systems ergiebt sich:[1])

$$A_4 = \frac{\mathfrak{A} \,.\, \nu^2 \tau_4}{\sqrt{\{(n^2 - \nu^2)^2 - 4\,h_3\,h_4\,\nu^2 - \nu^4\,\tau^2\}^2 + 4\,\nu^2 (n^2 - \nu^2)^2 (h_3 + h_4)^2}}\,.$$

Für $\nu = n$ und unter Berücksichtigung davon, dass in unserem Fall $\nu^2 \tau^2$ klein gegen $4\,h_3\,h_4$ vorausgesetzt ist, erhalten wir als Maximalamplitude:

$$M_4 = \frac{\mathfrak{A}\,\tau_4}{4\,h_3\,h_4}\,.$$

Nun war bei einfachen Systemen

$$M_0 = \frac{\mathfrak{A}}{2\,n\,h_3\,e}\,,$$

und es ist $h_4 = \delta_4 = \delta_1$ zu setzen, mithin

$$\frac{M_4}{M_0} = \frac{n\,\tau_4 \,.\, e}{2\,\delta_1} = \frac{n\,L_{34}\,e}{2\,\delta_1 \,.\, L_3}\,.$$

Für unser Zahlenbeispiel $N = 10^6$ wird

$$\frac{M_4}{M_0} = \frac{2\,\pi \,.\, 10^6 \,.\, 5{,}3 \,.\, 10^3 \,.\, 2{,}718}{2 \,.\, 1{,}23 \,.\, 10^4 \,.\, 3{,}5 \,.\, 10^5} = 10{,}5\,.$$

Bei gleicher Amplitude der eintreffenden Welle erhalten wir demnach im secundären System des Empfängers bei loser Koppelung eine mehr als 10 mal so grosse Amplitude des Potentials wie bei einfachem System und eine etwa 4 mal so grosse Amplitude wie bei enger Koppelung. Man darf daraus aber nicht etwa schliessen, dass man mit lose gekoppeltem Empfänger nun auch auf grössere Entfernungen hin drahtlos telegraphiren kann. Diese grössere Empfindlichkeit ist mit bedingt durch die geringe Dämpfung des auftreffenden Wellenzuges, und diese haben wir, wie wir oben gesehen haben, auf Kosten der Stärke der ausgesandten Potentialamplitude erzielt, die mehr als 100 mal geringer war, wie bei dem enggekoppelten Sender und 7—8 mal geringer als bei dem einfachen Sender. Da nun der losegekoppelte Empfänger mehr als 10 mal so empfindlich ist wie der einfache Empfänger, so ergiebt sich, dass mit losegekoppelten Systemen nur wenig weiter telegraphirt werden kann als mit einfachen Systemen, also etwa bis zu 30 km.

1) M. Wien, l. c. p. 182.

Dafür ist jedoch die Resonanz eine sehr viel schärfere. Die Formel für A_4 (p. 708) nimmt unter Vernachlässigung kleiner Grössen und für kleine Dissonanz $n - \nu$ die Form an:

$$A_4 = \frac{-\mathfrak{A}_4 \tau_4}{4\sqrt{(n-\nu)^4 + (n-\nu)^2 h_2^2 + h_2^2 \delta_1^2}}$$

und das „Empfindlichkeitsverhältnis“ ist:

$$\frac{M_4}{A_4} = \sqrt{\frac{(n-\nu)^4}{h_2^2 \delta_1^2} + \frac{(n-\nu)^2}{\delta_1^2} + 1}\,.$$

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle für das Empfindlichkeitsverhältnis E in seiner Abhängigkeit von der Dissonanz $n - \nu$. Das ebenfalls angegebene n/ν bezieht sich auf unser Zahlenbeispiel $N = 10^6$, $\delta_1 = 1{,}23 \,.\, 10^4$, $h_2 = 2{,}5 \,.\, 10^5$.

E	1	2	4	10	20	40
$n - \nu$	0	1,73 δ_1	3,9 δ_1	8,9 δ_1	16 δ_1	25 δ_1
$\frac{n}{\nu}$	1	1,0034	1,0076	1,017	1,031	1,048

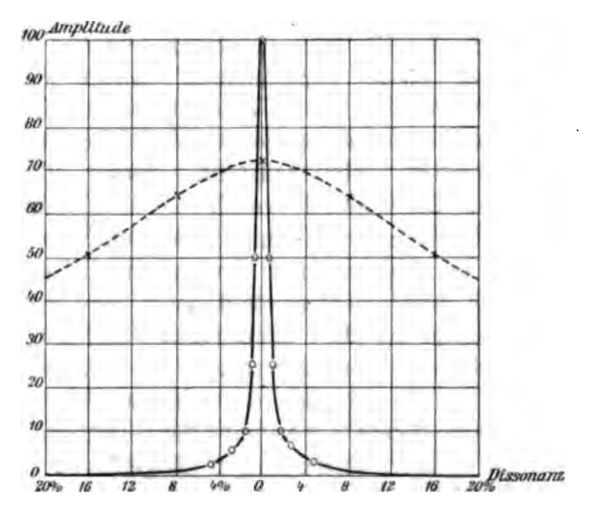


Fig. 4.

Die Fig. 4 giebt A_4 als Function der Dissonanz $n - \nu$ einmal für losegekoppelte Systeme ——, das andere Mal für einfache Systeme · · · · Bei beiden ist gleiches Funken-

potential im Sender vorausgesetzt. Die schärfere Resonanz bei den lose gekoppelten Systemen tritt deutlich hervor.

Wenn wir das Empfindlichkeitsverhältnis 2 als genügend ansehen, so ist die „notwendige Dissonanz" nach der obigen Tabelle = 3,4 pro mille der Schwingungszahl und wir können innerhalb unseres Bereiches der Wellenlänge (100—1000 m) aus gleicher Entfernung mit 680 Sendern gleichzeitig Nachrichten austauschen. Falls wir zur grösseren Sicherheit das Empfindlichkeitsverhältnis 4 verlangen und ausserdem die Entfernung der Sender im Verhältnis 1 : 10 variiren soll, so ist die notwendige Dissonanz 4,8 Proc.; wir können aber immer noch mit 49 Sendern gleichzeitig telegraphiren. Damit dürfte eine für die meisten Zwecke genügend scharfe Resonanz erreicht sein.

Die *Einstimmung* von Sender und Empfänger muss hier recht genau sein; vor allem gilt dies für die beiden wenig gedämpften Systeme, das primäre des Senders und das secundäre des Empfängers: die Schwingungszahlen dürfen hier nicht mehr als etwa 1 pro mille voneinander abweichen. Man muss die Schwierigkeit dieser Einstimmung jedoch nicht überschätzen. Selbstinduction und Capacität lassen sich bis auf einige Zehntel eines pro mille genau abgleichen und halten sich, stabil montirt, sehr constant. Durch Temperaturschwankungen und durch den Gebrauch sind elektrische Systeme lange nicht so leicht zu verstimmen als manche akustischen Systeme, z. B. die Saiten eines Claviers, und bei der Einstimmung dieses Instrumentes stellt man etwa gleich hohe Ansprüche. Ebenso wie dort kann durch Vergleich mit sorgsam zu behandelnden Normalsystemen die Einstimmung der Arbeitssysteme von Zeit zu Zeit controlirt werden.

Damit wäre *theoretisch* die Aufgabe der selectiven drahtlosen Telegraphie für kleinere Entfernungen als gelöst zu betrachten. Ob sie auch *praktisch* durchgeführt werden kann, wird wesentlich davon abhängen, wie weit der primäre Kreis des Senders durch die Funkenstrecke gedämpft wird, und ob die Anbringung des Cohärers im secundären Kreis des Empfängers eine ausgebildete Resonanz zulässt.

Immerhin bleibt ein solches, auf 4fache Resonanz begründetes System mit der capriciösen Funkenstrecke im Sender und dem nicht minder capriciösen Cohärer im Empfänger ein

äusserst empfindliches Ding, das vielleicht im Laboratorium in den Händen des durchgebildeten Physikers gut functioniren wird, aber in den Händen eines Ungeübten lange nicht das leisten dürfte, was es der Theorie nach leisten könnte.

Es bleibt noch übrig zu untersuchen, inwiefern eine Störung der losegekoppelten Systeme durch die Wellenzüge des enggekoppelten Senders zu erwarten ist bez. umgekehrt, und ob sich derartige Störungen vermeiden lassen.

Wenn man für den Fernverkehr die langen Wellen, welche sich besonders für ihn zu eignen scheinen, reservirt, und dafür eine Wellenlänge von 1000 m, $N = 3 . 10^5$, wählt, während für den Nahverkehr mit lose gekoppelten Systemen nur Wellenlängen unter 500 m gebraucht werden, so erscheint eine gegenseitige Störung so gut wie ausgeschlossen. In der obigen Gleichung für A_4 (p. 708) ist $v = n/2$ zu setzen; dafür wird

$$\frac{M_4}{A_4} = \frac{9}{16} \cdot \frac{n^2}{h_2 \delta_1} = 7200.$$

Trotzdem die Maximalamplitude des enggekoppelten Senders 100 mal grösser ist, würden wir also aus gleicher Entfernung doch nur $^1/_{72}$ der Wirkung erhalten. Andererseits ist das Empfindlichkeitsverhältnis des enggekoppelten Empfängers für eine Dissonanz von 1 Octave ca. 6, die Amplitude des losegekoppelten Senders etwa 100 mal schwächer, sodass eine Störung des Fernverkehres durch sie nur bei ganz kleinen Entfernungen von ca. 1 km zu befürchten wäre.

Danach würde man sich die Thätigkeit einer *Küstenstation für drahtlose Telegraphie* etwa in folgender Art vorzustellen haben.

Auf mehrere Hundert Kilometer wird die Station durch die enggekoppelten Systeme des Ferndienstes — der natürlich nur auf wenige und wichtige Nachrichten beschränkt bleibt — von dem Nahen eines Schiffes unterrichtet und sie kann sich nun auf den Nahverkehr vorbereiten, indem sie ihr losegekoppeltes System, das auf die Schwingungszahl des Schiffes eingestimmt ist, in Thätigkeit setzt. Wenn das Schiff nun die Nahzone von ca. 30 km erreicht hat, kann der allgemeine Nachrichtenaustausch, z. B. mit den Passagiren, beginnen und zwar kann dies wegen der Schärfe der Resonanz mit vielen Schiffen gleichzeitig oder auch bei einem grösseren

15. *Ueber das Unifilarmagnetometer;*
von Paul Schulze.

In neuerer Zeit verwendet man zur Messung der Variationen der Horizontalintensität des Erdmagnetismns das Unifilarmagnetometer, da dieses vor dem Bifilarmagnetometer eine Menge Vorteile voraus hat.[1]) Vor allem gehört dahin, dass das Unifilarmagnetometer eine bei weitem grössere Empfindlichkeit aufweist und infolge dessen Störungen eingehender zu untersuchen gestattet.

Vor kurzem haben F. Richarz und ich die Schwingungen eines solchen Unifilarmagnetometers einer genaueren Untersuchung unterzogen.[2]) Das Resultat, zu dem diese Untersuchungen geführt haben, ist mit wenigen Worten folgendes:

Wenn man bei einem Unifilarmagnetometer dem Magneten durch Tordiren des Aufhängefadens eine solche Ruhelage giebt, dass dieselbe gegen den magnetischen Meridian einen Winkel bildet, so sind die Schwingungen des Magneten um diese Ruhelage unsymmetrisch, und zwar in der Weise, dass die grösseren Elongationen (von der Ruhelage aus) nach der Seite hin erfolgen, nach welcher tordirt worden ist.

Bei erdmagnetischen Messungen kommen solche Schwingungen allerdings fast niemals in Betracht, vielmehr hat man es bei ihnen hauptsächlich mit Ablenkungen zu thun, die entweder durch Aenderungen der Horizontalintensität hervorgerufen werden, oder dadurch, dass ein zweiter Magnet auf den ersteren wirkt. Die oben erwähnten Untersuchungen haben aber gezeigt, dass auch Ablenkungen, die durch gleiche Drehungsmomente nach der einen und anderen Seite hervorgebracht werden, Asymmetrien in demselben Sinne aufweisen.

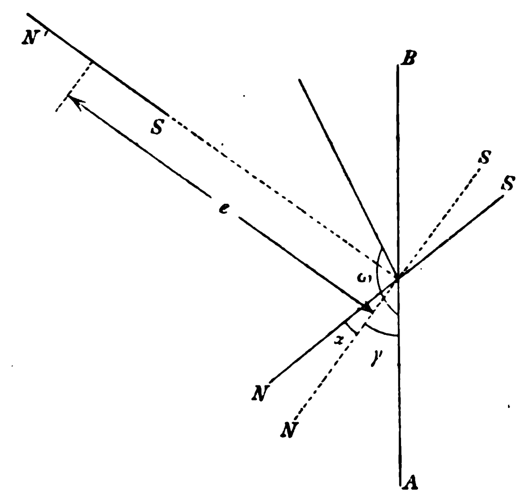
Bei erdmagnetischen Messungen hat man bisher diese Asymmetrie ausser acht gelassen. Wie die folgenden Zeilen zeigen werden, darf man aber dieselbe keineswegs vernach-

1) M. Eschenhagen, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 147. 1899.

2) F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902.

lässigen. Denn in einzelnen Fällen, besonders bei sehr empfindlichen Instrumenten, kann die Asymmetrie sogar ziemlich bedeutend werden.

Im Folgenden sollen die beiden vorher erwähnten Fälle der Ablenkungen etwas näher behandelt werden, da sie für erdmagnetische Messungen gerade von besonderer Wichtigkeit sind. Jedoch sollen die einzelnen Rechnungen nicht ausführlich durchgeführt werden, weil sie zum grossen Teil in der früher erwähnten Abhandlung enthalten sind.[1])



In vorstehender Figur sei AB die Lage des magnetischen Meridians, in welchem der Magnet sich befindet, sobald der Aufhängefaden ohne Torsion ist. Tordirt man nun den Faden um einen Winkel ω, so folgt der Magnet der Drehung und kommt nach einigen Schwankungen in eine neue Ruhelage, in welcher er gegen den Meridian den Winkel γ bildet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet alsdann:

$$(1) \qquad MH \sin\gamma = D(\omega - \gamma),$$

wenn man mit M das magnetische Moment des Stabes, mit H die Horizontalintensität und mit D die Torsionskraft bezeichnet. Bringt man jetzt einen zweiten Magneten mit dem

1) Vgl. auch hierzu: **Paul Schulze**, Ueber asymmetrische Schwingungen um eine Lage stabilen Gleichgewichtes. Greifswald 1900.

15. *Ueber das Unifilarmagnetometer;*
von Paul Schulze.

In neuerer Zeit verwendet man zur Messung der Variationen der Horizontalintensität des Erdmagnetismns das Unifilarmagnetometer, da dieses vor dem Bifilarmagnetometer eine Menge Vorteile voraus hat.[1]) Vor allem gehört dahin, dass das Unifilarmagnetometer eine bei weitem grössere Empfindlichkeit aufweist und infolge dessen Störungen eingehender zu untersuchen gestattet.

Vor kurzem haben F. Richarz und ich die Schwingungen eines solchen Unifilarmagnetometers einer genaueren Untersuchung unterzogen.[2]) Das Resultat, zu dem diese Untersuchungen geführt haben, ist mit wenigen Worten folgendes:

Wenn man bei einem Unifilarmagnetometer dem Magneten durch Tordiren des Aufhängefadens eine solche Ruhelage giebt, dass dieselbe gegen den magnetischen Meridian einen Winkel bildet, so sind die Schwingungen des Magneten um diese Ruhelage unsymmetrisch, und zwar in der Weise, dass die grösseren Elongationen (von der Ruhelage aus) nach der Seite hin erfolgen, nach welcher tordirt worden ist.

Bei erdmagnetischen Messungen kommen solche Schwingungen allerdings fast niemals in Betracht, vielmehr hat man es bei ihnen hauptsächlich mit Ablenkungen zu thun, die entweder durch Aenderungen der Horizontalintensität hervorgerufen werden, oder dadurch, dass ein zweiter Magnet auf den ersteren wirkt. Die oben erwähnten Untersuchungen haben aber gezeigt, dass auch Ablenkungen, die durch gleiche Drehungsmomente nach der einen und anderen Seite hervorgebracht werden, Asymmetrien in demselben Sinne aufweisen.

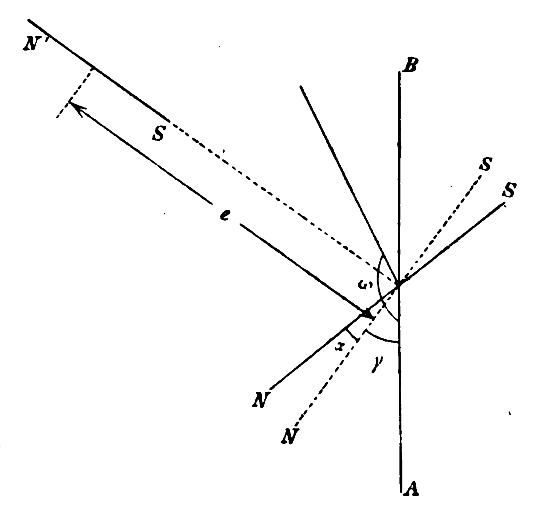
Bei erdmagnetischen Messungen hat man bisher diese Asymmetrie ausser acht gelassen. Wie die folgenden Zeilen zeigen werden, darf man aber dieselbe keineswegs vernach-

1) M. Eschenhagen, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 147. 1899.

2) F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902.

lässigen. Denn in einzelnen Fällen, besonders bei sehr empfindlichen Instrumenten, kann die Asymmetrie sogar ziemlich bedeutend werden.

Im Folgenden sollen die beiden vorher erwähnten Fälle der Ablenkungen etwas näher behandelt werden, da sie für erdmagnetische Messungen gerade von besonderer Wichtigkeit sind. Jedoch sollen die einzelnen Rechnungen nicht ausführlich durchgeführt werden, weil sie zum grossen Teil in der früher erwähnten Abhandlung enthalten sind.[1])



In vorstehender Figur sei AB die Lage des magnetischen Meridians, in welchem der Magnet sich befindet, sobald der Aufhängefaden ohne Torsion ist. Tordirt man nun den Faden um einen Winkel ω, so folgt der Magnet der Drehung und kommt nach einigen Schwankungen in eine neue Ruhelage, in welcher er gegen den Meridian den Winkel γ bildet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet alsdann:

$$(1) \qquad MH \sin\gamma = D(\omega - \gamma),$$

wenn man mit M das magnetische Moment des Stabes, mit H die Horizontalintensität und mit D die Torsionskraft bezeichnet. Bringt man jetzt einen zweiten Magneten mit dem

1) Vgl. auch hierzu: Paul Schulze, Ueber asymmetrische Schwingungen um eine Lage stabilen Gleichgewichtes. Greifswald 1900.

Momente M' in einer Entfernung e in erste Hauptlage zu diesem Magneten, d. h. in eine Lage, in welcher die Axe dieses zweiten Magneten senkrecht steht auf der eben definirten Ruhelage, und, verlängert, durch den Mittelpunkt des beweglichen Magneten geht, so wird der letztere dadurch um einen Winkel α abgelenkt. Die Gleichgewichtsbedingung lautet nunmehr:

$$(2) \qquad M H \sin(\gamma + \alpha) - D(\omega - \gamma - \alpha) - \frac{M M'}{e^3} \cos \alpha = 0,$$

oder mit Hülfe von (1):

$$(3) \qquad M H \sin(\gamma + \alpha) - \frac{M H}{\omega - \gamma} \cdot \sin \gamma (\omega - \gamma - \alpha) - \frac{M M'}{e^3} \cos \alpha = 0.$$

In der oben erwähnten Abhandlung ist nun gezeigt, dass man bei kleinen Schwingungen zu guten Uebereinstimmungen zwischen theoretischen Rechnungen und experimentellen Beobachtungen gelangt, wenn man in vorstehender Gleichung die zweiten Potenzen von α mit in Betracht zieht; und dasselbe gilt auch von den Ablenkungen.[1])

Entwickelt man daher die vorstehende Gleichung, so folgt:

$$\alpha^2 \left\{ \frac{H \sin \gamma}{2} - \frac{M'}{2 e^3} \right\} - \alpha \left\{ H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma} \right\} + \frac{M'}{e^3} = 0.$$

Man kann nun annehmen, dass M'/e^3 eine kleine Grösse ist, eine Annahme, die in der That richtig ist (das ergiebt sich aus Rechnungen, die man zur Bestimmung des Scalenwertes gewöhnlich verwendet). Dann ist $\alpha^2 . M'/2 e^3$ ein Glied dritter Ordnung und kann vernachlässigt werden, und es folgt:

$$(4) \qquad \alpha^2 . \frac{H \sin \gamma}{2} - \alpha \left\{ H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma} \right\} + \frac{M'}{e^3} = 0.$$

Die Auflösung dieser Gleichung ergiebt, bei Vernachlässigung dritter und höherer Potenzen von M'/e^3, zwei Werte von α, von denen nur einer brauchbar ist.[2])

$$(5) \qquad \alpha = \frac{\frac{M'}{e^3}}{H \cos \gamma + \frac{H \sin \gamma}{\omega - \gamma}} + \frac{\frac{H \sin \gamma}{2} \left(\frac{M'}{e^3} \right)^2}{\left(H \cos \gamma + H \frac{\sin \gamma}{\omega - \gamma} \right)^3}.$$

1) F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902.

2) Vgl. hierzu P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 75.

Bringt man nun den Ablenkungsmagneten in dieselbe Entfernung e nach der anderen Seite, sodass man auch Ablenkungen nach der entgegengesetzten Seite erhält, so ergiebt die analoge Entwickelung:

$$(6)\qquad \alpha' = -\frac{\frac{M'}{e^3}}{H\cos\gamma + \frac{H\sin\gamma}{\omega-\gamma}} + \frac{\frac{H\sin\gamma}{2}\left(\frac{M'}{e^3}\right)^2}{\left(H\cos\gamma + \frac{H\sin\gamma}{\omega-\gamma}\right)^3}.$$

Hieraus ersieht man also, dass man bei Ablenkungen nach der einen und anderen Seite (gleichbedeutend mit positiven und negativen Werten von M'/e^3) verschiedene Werte erhält.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich der zweite oben erwähnte Fall behandeln, in dem die Ablenkungen durch Aenderung der Horizontalintensität hervorgerufen werden.

Geht man wieder von der Ruhelage aus, so entspricht einer Abnahme der Horizontalintensität um den Betrag ∂H eine Vergrösserung des Winkels γ, die mit β bezeichnet werden möge. Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$(7)\qquad M(H-\partial H)\sin(\gamma+\beta) - D(\omega-\gamma-\beta) = 0,$$

woraus folgt:

$$\beta^2 \cdot \frac{H\sin\gamma}{2} - \beta\left(H\cos\gamma - \partial H\cos\gamma + \frac{H}{\omega-\gamma}\sin\gamma\right) + \partial H\sin\gamma = 0.$$

Vernachlässigt man in dem Coefficienten von β das Glied $\partial H\cos\gamma$, was man offenbar thun kann, da dieses Glied bei der Rechnung ohne merklichen Einfluss bleibt, so ergiebt die Auflösung nach β einen der Gleichung (5) ähnlichen Ausdruck:

$$(8)\qquad \beta = -\frac{\partial H}{H\left(\operatorname{cotg}\gamma + \frac{1}{\omega-\gamma}\right)} + \frac{\frac{H}{2}\,\partial H^2}{H^3\left(\operatorname{cotg}\gamma + \frac{1}{\omega-\gamma}\right)^3}.$$

Die gleiche Aenderung der Horizontalintensität in dem einen oder anderen ergiebt demnach also auch verschiedene Werte für β. Im wesentlichen hängt nun die Asymmetrie von dem Ausdrucke

$$\operatorname{cotg}\gamma + \frac{1}{\omega-\gamma}$$

ab[1]), und im besonderen von der Grösse des Winkels $\omega - \gamma$: Je grösser $\omega - \gamma$ ist — bei gleichbleibendem γ —, um so grösser wird die Asymmetrie. Dieser Wert steht aber andererseits auch in enger Beziehung zur Empfindlichkeit des Instrumentes. Und gerade deswegen, weil man die Empfindlichkeit bis zu einem hohen Grade steigern kann, hat man dem Instrument den Vorzug gegeben. Je empfindlicher man daher das Instrument macht, um so mehr hat man die Asymmetrie also in Betracht zu ziehen. Dass dem wirklich so ist, möge folgendes Zahlenbeispiel beweisen.

Bei erdmagnetischen Messungen pflegt man $\gamma = 90^0$ zu setzen; dann geht die Gleichung (8) über in die folgende:

$$(9) \qquad \beta = \frac{\omega - \gamma}{H} \cdot \partial H + \frac{H}{2} \cdot \left(\frac{\omega - \gamma}{H}\right)^2 \partial H^2.$$

Setzt man:

$$H = 0{,}18844,$$
$$\omega - \gamma = 10\,\pi,$$
$$\partial H = \pm\, 0{,}00040,$$

so erhält man:

$$\beta_+ = 0{,}00737,$$
$$\beta_- = 0{,}00597,$$

oder ausgedrückt in Scalenteilen e (mm) bei einem Abstand $A = 1500$ mm des Spiegels von der Scala:

$$e_+ = 22{,}1,$$
$$e_- = 17{,}9,$$

das ist also bereits eine Differenz von vier Scalenteilen. Es zeigt also dies einfache Beispiel, dass in der That bei empfindlichen Instrumenten die Asymmetrie schon bei geringen Ausschlägen sich deutlich bemerkbar macht.

Will man nun den umgekehrten Weg gehen, und aus den Ablesungen an der Scala die Aenderungen der Horizontalintensität bestimmen, so würde das allerdings einige Schwierigkeiten mit sich bringen, da alsdann unter Berücksichtigung dieser Asymmetrie die Aenderung der Horizontalintensität von Scalenteil zu Scalenteil nicht in derselben Weise erfolgt; d. h. mit anderen Worten, den einzelnen Scalenteilen entsprechen

1) Ausführliche Discussion dieses Ausdruckes vgl. P. Schulze, Inaug.-Diss. p. 15—22.

verschiedene Werte. Infolge dessen ist dann auch die sonst übliche Methode, den Scalenwert zu bestimmen, nicht mehr zulässig.

Ein Weg, diese Schwierigkeit zu heben, wäre folgender: Man bestimmt zunächst den Scalenwert für Scalenteile, die ganz in der Nähe der Ruhelage liegen, nach der bisher üblichen Methode, da in äusserster Nähe der Ruhelage die Ablenkungen symmetrisch anzunehmen sind. Wie weit man die Ablenkungen nehmen darf, liesse sich durch eine Ueberschlagsrechnung aus Gleichung (9) einfach ermitteln. Hat man für diese Scalenteile die Werte gefunden, so lassen sich aus ihnen mit Hülfe der Gleichung (9) die Scalenwerte für grössere Elongationen von der Ruhelage aus einfach berechnen. Freilich stellen sich auch dabei eine Reihe von Mängel heraus. Denn 1. darf man die Scalenwertsbestimmung nicht zu jeder beliebigen Zeit vornehmen, sondern stets nur dann, wenn der Magnet sich in der Lage befindet, von der man ursprünglich ausging, d. h. also bei einer Stellung von 90^{0} gegen den Meridian. 2. Muss man annehmen, dass der Winkel γ mit der Zeit keine Aenderung erlitten hat. Und endlich würde auch die Genauigkeit der Scalenwertsbestimmung darunter zu leiden haben, da man nur die erforderlichen Ablenkungen bis zu einem bestimmten Grade ausführen kann.

Man kann freilich auch Ablenkungen bis zu jeder beliebigen Grösse vornehmen; alsdann muss man aber zur Berechnung der Scalenwerte aus den Ablenkungen die beiden Gleichungen (5) und (8) benutzen. Freilich würden sich die Rechnungen schwieriger gestalten, als es sonst der Fall ist.

Es sei noch erwähnt, dass man sich zur genaueren Berechnung der Scalenwerte auch der Schwingungsbeobachtungen bedienen kann, eben deshalb, weil zwischen der Asymmetrie der Schwingungen und derjenigen der Ablenkungen ein inniger Zusammenhang besteht. Doch soll auf eine genaue Darstellung der Scalenwertsbestimmung an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Lähn in Schlesien, den 10. Mai 1902.

(Eingegangen 10. Mai 1902.)

16. *Nachtrag zu meiner Abhandlung: Prüfung des Kirchhoff'schen Gesetzes an der Emission und Absorption glühenden Turmalins;* *von A. Pflüger.*

Meine Bemerkung auf p. 810, Band 7 dieser Annalen hat die betreffende Firma veranlasst, mir ihr Bedauern über das Vorkommnis auszusprechen. Ich selbst erkläre, um Missverständnissen vorzubeugen, dass sich diese Bemerkung nur auf die Nichtbeantwortung meiner Briefe bezieht, nicht aber eine Rüge des von der Firma mir gelieferten Materiales enthält.

(Eingegangen 18. Mai 1902.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1902. № 8.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 8. HEFT 4.

(DER GANZEN REIHE 313. BANDES 4. HEFT.)

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1902.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang [illegible]

Inhalt.

Manuscripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist **Giessen, Nahrungsberg 8.**

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1902. № 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 8.

1. *Elektromagnetische Schwingungen in Metallröhren; von Rudolf H. Weber.*

(Habilitationsschrift.)

Die Fortpflanzung elektromagnetischer Schwingungen längs eines cylindrischen Drahtes ist in neuerer Zeit streng mathematisch von Sommerfeld[1]) und später für einen frei endigenden Draht von Abraham[2]) untersucht worden. Denken wir uns an Stelle des Dielektricums das Metall gelagert und umgekehrt, so erhalten wir das Problem der Schwingungen in einem Metallrohr. Es hat sich nun experimentell gezeigt[3]), dass wir einem Metallrohre eine Eigenschwingung zuschreiben dürfen, die abhängig ist von dem Rohrdurchmesser.

Diese Thatsache ist physikalisch verständlich, wenn man bedenkt, dass eine Schwingung zu stande kommt durch wiederholte Reflexion eines Stosses. Da bei Drahtwellen die elektrische Schwingung im Aussenraume erfolgt, der unendlich gross zu denken ist, so kann hier eine wiederholte Reflexion nicht eintreten. Ein Draht hat also keine Eigenschwingung. Anders ist es bei einem Metallrohr, bei dem die Schwingung an der Wandung reflectirt werden kann.

Die mathematische Behandlung der Schwingungen in einem Rohre ist insofern complicirter, als die der Drahtwellen, weil wir von vornherein den axialsymmetrischen Fall nicht voraussetzen dürfen. Bei den eingangs citirten Untersuchungen von V. v. Lang, Drude und Becker trifft er sicherlich nicht zu. Die Behandlung lässt sich aber doch unter gewissen vereinfachenden Annahmen durchführen.

1) A. Sommerfeld, Wied. Ann. **67.** p. 233. 1899.
2) M. Abraham, Ann. d. Phys. **2.** p. 32. 1900.
3) V. v. Lang, Wied. Ann. **57.** p. 430. 1896; P. Drude, Wied. Ann. **65.** p. 481. 1898; A. Becker, „Interferenzröhren für elektrische Wellen“, Heidelberger Dissertation 1901; Ann. d. Phys. **8.** p. 22. 1902.

Lösung der Maxwell'schen Gleichungen in der zusammengezogenen Form für Cylindercoordinaten.

Die Maxwell'schen Gleichungen lassen sich in die Form[1]) bringen:

(1) $$\operatorname{rot} A = h\,\sigma\,A,$$

also in eine einzige Gleichung, in der der Vector A die Bedeutung hat:

$$A = E_1 + \sigma M_1,$$

E_1 und M_1 sind die von der Zeit unabhängigen Factoren des elektrischen und magnetischen Vectors E und M, sodass also:

(2) $$E = e^{ikt} E_1, \quad M = e^{ikt} M_1$$

ist. Es ist ferner:

$$C h = \varepsilon i k + 4\pi\lambda,$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{-\mu i k}{\varepsilon i k + 4\pi\lambda}},$$

und hierin bedeuten: C die Lichtgeschwindigkeit, ε die Dielektricitätsconstante, μ die Permeabilität, λ die Leitfähigkeit.

In Cylindercoordinaten lautet Gleichung (1), wenn z, r, φ ein Rechtssystem ist:

$$h\,\sigma\,r\,A_z = \frac{\partial\, r A_\varphi}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \varphi},$$

$$h\,\sigma\,r\,A_r = \frac{\partial A_z}{\partial \varphi} - \frac{\partial\, r A_\varphi}{\partial z},$$

$$h\,\sigma\,A_\varphi = \frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r};$$

wir können nun noch setzen:

(3) $$A = e^{in\varphi} B_{(r,z)},$$

wo B nur noch von r und z abhängt, und n eine ganze reelle Zahl bedeutet, da A für die Periode 2π jedenfalls ungedämpft periodisch sein muss. Unsere drei Gleichungen gehen dann über in:

(a) $$h\,\sigma\,r\,B_z + i n B_r = \frac{\partial\, r B_\varphi}{\partial r},$$

(b) $$h\,\sigma\,r\,B_r - i n B_z = -\frac{\partial\, r B_\varphi}{\partial z},$$

(c) $$h\,\sigma\,B_\varphi = \frac{\partial B_r}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial r}.$$

1) H. Weber, Part. Diff.-Gl. II. p. 348.

Aus (a) und (b) erhalten wir durch Elimination von B_r bez. B_z:

$$(4)\qquad (h^2\sigma^2 r^2 - n^2) B_r = i n \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r} - h \sigma r \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z},$$

$$(5)\qquad (h^2\sigma^2 r^2 - n^2) B_z = h \sigma r \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r} + i n \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z}.$$

Differenziren wir (a) nach z, (b) nach r und addiren sie, so folgt wegen (c):

$$(6)\qquad \frac{\partial r B_r}{\partial r} + r \frac{\partial B_z}{\partial z} = - i n B_\varphi.$$

Wir multipliciren jetzt (c) mit r und differenziren nach r. Ferner differenziren wir (6) nach z. Dann ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$r \frac{\partial^2 r B_r}{\partial z \partial r} - r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial B_z}{\partial r} = h \sigma r \frac{\partial r B_\varphi}{\partial r},$$

$$r \frac{\partial^2 r B_r}{\partial z \partial r} + r^2 \frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} = i n \frac{\partial r B_\varphi}{\partial z},$$

aus denen durch Subtraction und Substitution von (5) folgt:

$$r_2 \frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} + r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial B_z}{\partial r} + (h^2\sigma^2 r^2 - n^2) B_z = 0.$$

Setzen wir jetzt:

$$B_z = R . Z,$$

wo R nur von r, Z nur von z abhängt, so können wir die Gleichung auf folgende Form bringen:

$$-\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d z^2} = \frac{1}{r R} \frac{d}{d r} r \frac{d R}{d r} + \left(h^2 \sigma^2 - \frac{n^2}{r^2}\right).$$

Da hierin die rechte Seite nicht mehr von z, die linke nicht mehr von r abhängt, so müssen beide gleich ein und derselben Constanten sein, die wir mit p^2 bezeichnen. Dann wird

$$(7)\qquad Z = a e^{\pm i p z},$$

ferner:

$$(8)\qquad \frac{d^2 R}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d R}{d r} + \left[(h^2\sigma^2 - p^2) - \frac{n^2}{r^2}\right] R = 0,$$

setzen wir

$$\sqrt{h^2 \sigma^2 - p^2}\, r = \varrho,$$

dann erhalten wir aus voriger Gleichung die Differentialgleichung der Bessel'schen Functionen n^{ter} Ordnung:

$$\frac{d^2 R}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{dR}{d\varrho} + \left(1 - \frac{n^2}{\varrho^2}\right) R = 0,$$

deren vollständiges Integral:

$$A J_n(\varrho) + B K_n(\varrho) = R$$

ist.

Um aus

$$B_z = R Z$$

B_r und B_φ zu bestimmen, setzen wir[1])

$$r(B_\varphi + i B_r) = \Omega_1, \quad \text{also:} \quad r B_\varphi = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2},$$

$$r(B_\varphi - i B_r) = \Omega_2, \qquad r B_r = -i\frac{\Omega_1 - \Omega_2}{2},$$

multiplicirt man (c) mit $\pm r i$ und addirt es zu (b), dann erhält man die zwei Gleichungen:

$$\frac{\partial \Omega_2}{\partial z} + h\sigma i \Omega_2 = i\left(n B_z - r\frac{\partial B_z}{\partial r}\right),$$

$$\frac{\partial \Omega_1}{\partial z} - h\sigma i \Omega_1 = i\left(n B_z + r\frac{\partial B_z}{\partial r}\right).$$

Wir setzen jetzt wieder:

$$\Omega_1 = R_1 Z_1, \quad \Omega_2 = R_2 Z_2$$

und bekommen dann, wenn wir auf der einen Seite die von z, auf der anderen die von r abhängigen Glieder zusammenfassen:

$$\frac{1}{iZ}\left(\frac{dZ_1}{dz} - h\sigma i Z_1\right) = \frac{1}{R_1}\left(nR + r\frac{dR}{dr}\right) = 1,$$

$$\frac{1}{iZ}\left(\frac{dZ_2}{dz} + h\sigma i Z_2\right) = \frac{1}{R_2}\left(nR - r\frac{dR}{dr}\right) = 1.$$

Die Constanten, denen jetzt die Seiten einzeln gleich sein müssen, haben wir gleich 1 gesetzt, da die Functionen R, Z doch nur bis auf eine willkürliche Constante bestimmt sind. Es folgt dann:

$$(9) \qquad \left\{ \begin{aligned} R_1 &= nR + r\frac{dR}{dr}, \\ R_2 &= nR - r\frac{dR}{dr}. \end{aligned} \right.$$

---

1) Analog H. Weber, l. c. II. p. 354.

Die Berechnung von Z_1, Z_2 ist ebenfalls ohne neue Integration möglich. Es ist zunächst:

$$(10)\qquad \begin{cases} \dfrac{dZ_1}{dz} - h\sigma i Z_1 = iZ, \\ \dfrac{dZ_2}{dz} + h\sigma i Z_2 = iZ, \end{cases}$$

und nach (a):

$$\frac{\partial(\Omega_1 + \Omega_2)}{\partial r} = \frac{n}{r}(\Omega_1 - \Omega_2) + 2h\sigma r R Z,$$

also:

$$Z_1\left(\frac{dR_1}{dr} - \frac{n}{r}R_1\right) + Z_2\left(\frac{dR_2}{dr} + \frac{n}{r}R_2\right) = 2h\sigma r R Z.$$

Bildet man die Klammerausdrücke hierin nach (9), so folgt mit Anwendung von (8):

$$(h^2\sigma^2 - p^2)(Z_2 - Z_1) = 2h\sigma Z.$$

Aus (10) folgt:

$$\frac{d(Z_1 - Z_2)}{dz} = h\sigma i(Z_1 + Z_2),$$

oder:

$$Z_1 + Z_2 = \frac{2i}{h^2\sigma^2 - p^2}\frac{dZ}{dz}$$

und somit:

$$Z_1 = -\frac{1}{h^2\sigma^2 - p^2}\left(h\sigma Z - i\frac{dZ}{dz}\right),$$

$$Z_2 = \frac{1}{h^2\sigma^2 - p^2}\left(h\sigma Z + i\frac{dZ}{dz}\right),$$

oder:

$$(11)\qquad \begin{cases} Z_1 = -\dfrac{a}{h^2\sigma^2 - p^2}(h\sigma \pm p)e^{\pm ipz}, \\ Z_2 = \dfrac{a}{h^2\sigma^2 - p^2}(h\sigma \mp p)e^{\pm ipz}. \end{cases}$$

Und es wird daher:

$$B_z = c\,e^{\pm ipz}R,$$

$$rB_\varphi = \frac{c}{h^2\sigma^2 - p^2}\,e^{\pm ipz}\left(\mp npR - h\sigma r\frac{dR}{dr}\right),$$

$$rB_r = \frac{c}{h^2\sigma^2 - p^2}\,e^{\pm ipz}\left(inh\sigma R \pm ipr\frac{dR}{dr}\right).$$

Das Vorzeichen von p bestimmt sich nach dem des Dämpfungsfactors der örtlichen Dämpfung. Setzen wir:

$$p = \frac{2\pi}{l} + \alpha i,$$

worin l die Wellenlänge, α der Dämpfungscoefficient ist, und liegt der Erreger der Wellen bei $z = 0$, so muss auf der positiven Seite von z p das positive (in den Gleichungen überall das obere) Zeichen erhalten, bei negativen z das entgegengesetzte. Denken wir uns den Erreger bei $-\infty$ liegen, so bleibt in beiden Fällen das positive Zeichen in Gültigkeit. Für beliebige sich überlagernde Wellen können beide Zeichen bestehen bleiben. Hiervon sehen wir ab und schreiben immer das positive Zeichen.

Aus den Gleichungen für B erhalten wir für E und M die Gleichungen:

$$(12)\left\{\begin{aligned} E_z + \sigma M_z &= e^{ikt} A_z = c\, e^{ipz + in\varphi + ikt} . R, \\ E_\varphi + \sigma M_\varphi &= \frac{-c}{r(h^2\sigma^2 - p^2)} e^{ipz + in\varphi + ikt}\left(n p R + h \sigma r \frac{dR}{dr}\right), \\ E_r + \sigma M_r &= \frac{c\, i}{r(h^2\sigma^2 - p^2)} e^{ipz + in\varphi + ikt}\left(n h \sigma R + p r \frac{dR}{dr}\right). \end{aligned}\right.$$

Die Gleichungen (12) müssen sowohl für positives, wie auch für negatives σ gelten. Das dient uns zur Zerlegung nach E und M. Die Constante c kann von σ abhängig sein. Im allgemeinsten Falle können wir schreiben:

$$c = A + B\sigma,$$

wo A und B nur noch von geraden Potenzen von σ abhängen, sodass sie ihr Vorzeichen mit σ nicht mehr ändern. Dann ist:

$$2E = (E + \sigma M) + (E - \sigma M),$$
$$2\sigma M = (E + \sigma M) - (E - \sigma M).$$

Demgemäss ergeben sich die sechs Gleichungen:

$$(13)\left\{\begin{aligned} E_z &= A R\, e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ M_z &= B R\, e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ E_\varphi &= \frac{-1}{r(h^2\sigma^2 - p^2)}\left(A n p R + B h \sigma^2 r \frac{dR}{dr}\right) e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ M_\varphi &= \frac{-1}{r(h^2\sigma^2 - p^2)}\left(B n p R + A h r \frac{dR}{dr}\right) e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ E_r &= \frac{i}{r(h^2\sigma^2 - p^2)}\left(B n h \sigma^2 R + A p r \frac{dR}{dr}\right) e^{ikt + ipz + in\varphi}, \\ M_r &= \frac{i}{r(h^2\sigma^2 - p^2)}\left(A n h R + B p r \frac{dR}{dr}\right) e^{ikt + ipz + in\varphi}. \end{aligned}\right.$$

Diese Werte von E und M genügen, wie man sich leicht überzeugt, den Maxwell'schen Gleichungen für Cylindercoordinaten in der gewöhnlichen Form.

Grenzbedingungen.

An der Stelle $r = a$ mögen zwei Medien aneinander grenzen, d. h. ein unendlich langer homogener Cylinder mit der z-Axe als Cylinderaxe sei eingebettet in ein zweites Medium. Bezeichnet der Index (1) das innere, (2) das äussere Medium, so lauten die Grenzbedingungen:

$$E_\varphi^{(1)} = E_\varphi^{(2)}, \quad E_z^{(1)} = E_z^{(2)},$$
$$M_\varphi^{(1)} = M_\varphi^{(2)}, \quad M_z^{(1)} = M_z^{(2)}$$

an der Stelle $r = a$.

Die Functionen R und $r \frac{dR}{dr}$ werden in beiden Medien verschiedene Werte annehmen, die aus den Bedingungen für $r = 0$ und $r = \infty$ abzuleiten sind. Sie seien R_1, R_2 und $\left(r \frac{dR}{dr}\right)_1$, $\left(r \frac{dR}{dr}\right)_2$. Dann folgt für $r = a$:

$$A_1 R_1 = A_2 R_2, \quad B_1 R_1 = B_2 R_2.$$

$$\frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ A_1 n p R_1 + B_1 h_1 \sigma_1^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\}$$
$$= \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ A_2 n p R_2 + B_2 h_2 \sigma_2^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\},$$

$$\frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ B_1 n p R_1 + A_1 h_1 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\}$$
$$= \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ B_2 n p R_2 + A_2 h_2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\}.$$

Aus den ersten zwei Gleichungen folgt:

$$A_1 = \nu B_1, \quad A_2 = \nu B_2,$$

wenn ν eine Constante bedeutet.

Durch Elimination von A_1, A_2, B_1, B_2 folgt dann:

$$(14)\left\{\begin{aligned} &\frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ \nu n p R_1 + h_1 \sigma_1^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\} \frac{1}{R_1} \\ &\qquad = \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ \nu n p R_2 + h_2 \sigma_2^2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\} \frac{1}{R_2}, \\ &\frac{1}{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2} \left\{ n p R_1 + \nu h_1 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_1 \right\} \frac{1}{R_1} \\ &\qquad = \frac{1}{h_2^2 \sigma_2^2 - p^2} \left\{ n p R_2 + \nu h_2 \left(r \frac{dR}{dr}\right)_2 \right\} \frac{1}{R_2}. \end{aligned}\right.$$

Wenn wir dieses Resultat auf die Schwingungen in einem kreiscylindrischen Metallrohre anwenden, dessen ganzen Aussenraum wir uns mit Metall erfüllt denken können, so gilt die Anfangsbedingung, dass für $r = 0$ die Vectoren E und M nicht unendlich gross werden dürfen. Es muss daher im Innenraume

$$R_1 = J_n(\sqrt{k_1^2\,\sigma_1^2 - p^2}\,r),$$

d. h. gleich der Bessel'schen Function erster Art n^{ter} Ordnung sein. Im Aussenraum können wir

$$R_2 = K_n(\sqrt{k_2^2\,\sigma_2^2 - p^2}\,r)$$

setzen, wo K die Bessel'schen Functionen zweiter Art bezeichnet. Unter bestimmten Annahmen über das Vorzeichen der Wurzel ist das erlaubt.

In (14) haben wir zwei complexe Gleichungen für die drei complexen Grössen v, k, p. Die Bedeutung der letzten beiden ergiebt sich aus (13). Es ist:

$$p = \frac{2\pi}{l} + \alpha i,$$

$$k = \frac{2\pi}{T} + \beta i,$$

wenn l die Wellenlänge der nach z fortschreitenden Welle, α den örtlichen Dämpfungscoefficient derselben, T die Schwingungsdauer, β den zeitlichen Dämpfungscoefficient bedeutet. Für

$$v = \frac{A}{B}, \; p \text{ und } k$$

erhält man noch eine dritte Gleichung aus einer willkürlich zu wählenden Anfangsbedingung die man etwa für $z = 0$ oder für $t = 0$ vorschreiben kann. Es sind dann alle sechs in v, p, k enthaltenten Constanten bestimmt. Im allgemeinen wird sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit l/T nicht gleich der im freien Raume $C/\sqrt{\varepsilon\mu}$ ergeben.

Diese Betrachtungen gelten nur für Schwingungen. Im allgemeinsten Falle, also für die Fortpflanzung irgend welcher Gleichgewichtsstörungen, haben wir A und B als Functionen von p und k anzusehen, mit dp, dk zu multipliciren und die Kraftcomponenten über k und p von $-\infty$ bis $+\infty$ zu inte-

griren. Es ergeben sich dann A und B wieder aus den Anfangsbedingungen.

Vereinfachung des Problems. Schwingung von z unabhängig.

Die weitere Durchführung in strenger Form dürfte auf grosse Schwierigkeiten stossen. Wir wollen daher unser Problem in vereinfachter Form behandeln.

Es sei zunächst die Leitfähigkeit des Metalles unendlich gross. Dann müssen die Tangentialcomponenten der elektrischen Kraft an der Grenze verschwinden. Also für $r = a$

$$(15) \qquad \begin{cases} E_z = 0, \\ E_\varphi = 0. \end{cases}$$

Die erste dieser Bedingungen liefert:

$$J_n(\sqrt{h_1^2 \sigma_1^2 - p^2}\, r) = 0,$$

$$J_n\left(\sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} k^2 - p^2}\, r\right) = 0.$$

Setzen wir die Werte von k und p hierin ein, so erhalten wir zunächst ein complexes Argument, dessen imaginärer Teil aber verschwinden muss, da J_n nur reelle Wurzeln hat. Daraus folgt, dass wir von zeitlicher Dämpfung nicht absehen dürfen, ohne gleichzeitig von räumlicher abzusehen. Die Reellität der Wurzeln von J_n liefert die Bedingung:

$$\frac{\beta}{T} \frac{\varepsilon \mu}{C^2} = \frac{\alpha}{l},$$

oder

$$\frac{l}{l_0} = -\frac{\alpha}{\beta \frac{\sqrt{\varepsilon \mu}}{C}},$$

worin

$$l_0 = \frac{C\, T}{\sqrt{\varepsilon \mu}}$$

die Wellenlänge im freien Raume bedeutet. Diese gleiche Beziehung folgt auch aus der zweiten Grenzbedingung (15), die wegen $J_n = 0$ übergeht in

$$\frac{d J_n\left(\sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C} k^2 - p^2}\, r\right)}{d r} = 0,$$

denn auch der Differentialquotient von $d J_n / d r$ hat nur reelle Wurzeln.

Wir verfügen jetzt über den Anfangszustand, und zwar sei zur Zeit $t = 0$ die Schwingung von z unabhängig. Es wird dann

$$p = 0.$$

Man kann sich den Fall dadurch realisirt denken, dass man das Metallrohr längs einer Seitenlinie der Wandung positiv elektrisch lädt und längs der diametral gegenüberliegenden ebenso stark negativ, und sich die beiden Ladungen dann ausgleichen lässt. Man sieht dann sofort, dass man nirgends eine Kraft E_z haben kann. Es muss also

$$A = 0$$

werden.

Mathematisch ergeben sich aus (13) und (15) die Grenzbedingungen:

$$\text{für } r = a \left\{ \begin{aligned} A J_n(\sqrt{h_1^2 \sigma_1^2}\, r) &= 0, \\ B r \frac{d J_n}{d r} &= 0. \end{aligned} \right.$$

Diese beiden Bedingungen sind für beliebige A und B nicht vereinbar. Es muss entweder A oder B verschwinden. Entsprechend unserer physikalischen Anschauung nehmen wir zunächst das erstere an.

Wir erhalten dann die Bedingungsgleichung:

$$r \cdot \frac{d}{d r} J_n \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2\pi}{T} + \beta i\right)^2}\, r = 0,$$

oder:

$$\sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2\pi}{T} + \beta i\right)^2}\, r \cdot \frac{d J_n \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2\pi}{T} + \beta i\right)^2}\, r}{d \left(\sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{C^2} \left(\frac{2\pi}{T} + \beta i\right)^2}\, r\right)} = 0$$

für $r = a$.

Dies giebt uns zunächst die Lösung:

$$T = \infty,$$

die uns aber nicht interessirt.

Da

$$\frac{d J_n(x)}{d x},$$

ebenso wie

$$J_n(x)$$

nur reelle Wurzeln hat[1]), so muss β verschwinden. Da wir bei unseren Schwingungen von einer räumlichen Dämpfung abgesehen haben, verschwindet auch die zeitliche. Oder physikalisch gesprochen, die elektromagnetische Energie unserer Schwingungen bleibt als solche erhalten. Wenn wir im Metall eine endliche Leitfähigkeit angenommen hätten, würde ein Teil der Energie in das Metall eindringen und in Joule'sche Wärme übergeführt werden. Mathematisch äussert sich dies dadurch, dass $d J_n / d r$ an der Grenze nicht mehr zu verschwinden braucht, und das Argument von J_n infolge dessen complex bleiben kann.

Unsere Grenzbedingung lautet jetzt:

$$\left(\frac{d J_n\left(\sqrt{\varepsilon\mu}\,\frac{2\pi}{C T}\,r\right)}{d\left(\sqrt{\varepsilon\mu}\,\frac{2\pi}{C T}\,r\right)}\right)_{r=a} = 0,$$

also

$$J_n\left(\sqrt{\varepsilon\mu}\,\frac{2\pi}{C T}\,a\right) = \text{Extremwert.}$$

Es bezeichne nun

$$\lambda_n^{(\nu)}$$

den Wert von x für den ν^{ten} Extremwert von

$$J_n(x),$$

dann folgt:

$$\frac{2\pi}{C T}\sqrt{\varepsilon\mu}\,a = \lambda_n^{(\nu)},$$

$$\frac{C T}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{2\pi}{\lambda_n^{(\nu)}}\,a$$

als Gleichung für die Schwingungsdauer der Eigenschwingung unseres Rohres. Nun ist $C/\sqrt{\varepsilon\mu}$ die Fortpflanzungsgeschwindig-

---

1) Es folgt dies sehr leicht aus Formel (II) p. 163 des ersten Bandes der Part. Diff.-Gl. von H. Weber, wenn man darin für die linke Seite den Ausdruck (8) setzt und α und β als conjugirt complexe Wurzeln von $d J_n(x) / d x$ annimmt.

keit in einem freien Dielektricum[1]) mit den Constanten ε, μ. Wir wollen dementsprechend die linke Seite als die Wellenlänge l der Schwingungen auffassen. Wir schreiben also:

$$l = \frac{2\pi}{\lambda_n^{(\nu)}} a, \tag{16}$$

n und ν können alle ganzzahligen Werte von 0 bis ∞ annehmen, und wir erhalten somit zweifach unendlich viele Oberschwingungen, die aber nicht harmonisch sind.

Der Fall $B = 0$ (vgl. p. 730) liefert in gleicher Weise Wellen von der Länge

$$l = \frac{2\pi}{\gamma_n^{(\nu)}} a,$$

worin $\gamma_n^{(\nu)}$ die $(\nu)^{\text{te}}$ Wurzel der Function $J_n(x)$ bedeutet. Ob und wann sich derartige Schwingungen, bei denen der magnetische Vector mit dem elektrischen vertauscht erscheint, realisiren lassen, lasse ich dahingestellt.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass wir zur Lösung unseres Problemes mittels der vereinfachten Grenzbedingungen (15) nicht mehr willkürliche Annahmen machen konnten, als dies bei der strengen Lösung der Fall gewesen wäre. Wir haben über einen Anfangszustand willkürlich verfügt, haben daraus das Verhältnis der Constanten $A/B = 0$ oder $= \infty$ gefunden, haben die zeitliche Dämpfung $\beta = 0$ gefunden und die Wellenlänge der Eigenschwingung des Rohres bestimmt.

Betrachtung der ersten Oberschwingungen.

I. $n = 0$.[2])

$n = 0$ liefert uns den axialsymmetrischen Fall. Wie aus den Gleichungen (13) folgt, haben wir dann nur die beiden Componenten:

1) Für Drahtwellen ist dies bekanntlich nicht streng richtig und wird es auch bei uns nur angenähert sein.

2) Es sei hier eine Arbeit citirt, die mir, während ich noch mit diesen Fragen beschäftigt war, zu Händen kam: „J. Larmor, Electric Vibrations in Condensing Systems“. Proc. of. Lond. Math. Soc. **26**. p. 507 u. 508. 1894. In dieser Arbeit sind elektrische Schwingungen in Röhren von der Wellengleichung ausgehend behandelt und für den axialsymmetrischen Fall unabhängig von z durchgeführt.

$$E_\varphi = \frac{i B}{s \frac{2\pi}{C T}} \frac{d J_0}{d r} e^{ikt},$$

$$M_z = B \, . \, J_0 \, e^{ikt},$$

oder:

$$E_\varphi = \frac{B}{s \frac{2\pi}{C T}} \frac{d J_0}{d r} e^{i\left(kt + \frac{\pi}{2}\right)},$$

$$M_z = B \, J_0 \, e^{ikt}.$$

Der elektrische und magnetische Vector stehen senkrecht aufeinander und haben eine Phasenverschiebung von $\pi / 2$ gegeneinander.

Der Vector E verschwindet im Punkte $r = 0$ und $r = a$. Der Vector M hat in $r = 0$ sein Maximum.

Die Extremwerte von J_0 liegen bei:[1])

$$\lambda_0^{(1)} = 0, \quad \lambda_0^{(2)} = 3{,}83, \; \ldots .$$

Es ergeben sich daraus die Wellenlängen:

$$l_0^{(1)} = \infty,$$

$$l_0^{(2)} = \frac{2\pi a}{3{,}83} = 1{,}64 \, . \, a .$$

$$\ldots\ldots\ldots$$

II. $n = 1$.

Wir haben in $n = 1$ die ersten nicht axialsymmetrischen Schwingungen, die in den eingangs citirten Arbeiten von V. v. Lang, Drude, Becker realisirt sind. Es existiren in diesem Falle die drei Componenten:

$$E_\varphi = \frac{B}{s \frac{2\pi}{C T}} \frac{d J_1}{d r} e^{ikt + i\varphi + i\frac{\pi}{2}},$$

$$E_r = \frac{B}{r s \frac{2\pi}{C T}} \cdot J_1 \, e^{ikt + i\varphi},$$

$$M_z = B \, J_1 \, e^{ikt + i\varphi}.$$

1) Die Werte von λ sind den Tabellen aus „Gray and Mathews, A treatise on Bessel Functions" entnommen, für $n = 2$ daraus berechnet.

Im Punkte $r = 0$ verschwindet weder E_r, noch E_φ, da J_1/r und dJ_1/dr für $r = 0$ endlich bleiben. Denken wir uns die Abhängigkeit der Kraft E_r von φ gegeben durch $\cos\varphi$, so folgt, dass längs $\varphi = 0$ E_r sein Maximum erreicht, E_φ verschwindet, längs $\varphi = \pi/2$ E_r verschwindet, E_φ ein Minimum wird (vgl. Fig. 1).

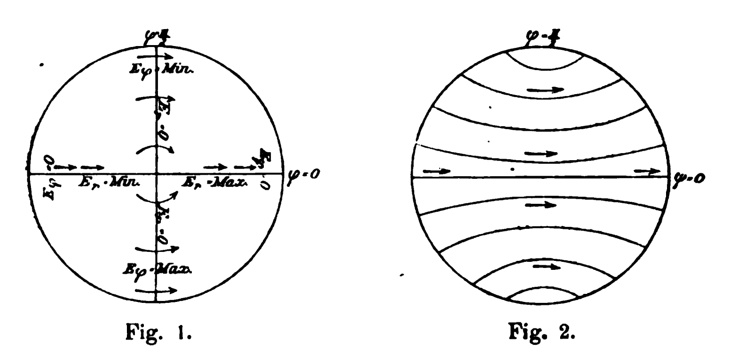


Fig. 1. Fig. 2.

Wenn in einem Moment, wie es in Fig. 1 gezeichnet ist, in der rechten Hälfte des Querschnittes die Kraft E_r positiv, also nach aussen gerichtet ist, so ist sie gleichzeitig in der linken Hälfte negativ, also nach innen gerichtet, d. h. längs eines Durchmessers wechselt die Kraft E_r ihre absolute Richtung im Raume nicht.

Fig. 2 giebt die Verteilung der resultirenden Kraft

$$E = \sqrt{E_\varphi^2 + E_r^2}$$

im Querschnitt des Rohres.

Die Maxima und Minima von $J(x)$ liegen bei

$$\lambda_1^{(1)} = 1{,}84, \quad \lambda_1^{(2)} = 5{,}33, \ \ldots\,.$$

Es ergeben sich somit die Wellenlängen:

$$l_1^{(1)} = \frac{2\pi a}{1{,}84} = 3{,}415\,a,$$

die *Grundschwingung* bei axialer Asymmetrie.

$$l_1^{(2)} = \frac{2\pi a}{5{,}33} = 1{,}179 . a.$$

III. $n = 2$.

Die drei bestehenden Componenten lauten in diesem Falle:

$$E_\varphi = \frac{B}{c\,\dfrac{2\pi}{C\,T}} \frac{d\,J_2}{d\,r}\, e^{ikt + 2i\varphi + i\frac{\pi}{2}},$$

$$E_r = \frac{2\,B}{r\,\varepsilon\,\dfrac{2\pi}{C\,T}} J_2\, e^{ikt + 2i\varphi},$$

$$M_z = B\,J_2\, e^{ikt + 2i\varphi}.$$

Im Punkte $r = 0$ verschwindet J_2/r sowie $d\,J_2/d\,r$. Im Gegensatze zum vorigen Falle haben wir also hier ein Verschwinden sämtlicher Kraftcomponenten in der Cylinderaxe.

Die Verteilung von E_r und E_φ nach φ ergiebt sich nach folgender Tabelle und nach (Fig. 3):

Bei φ =	E_φ	E_r
0°	0	Max.
45	Min.	0
90	0	Min.
135	Max.	0
180	0	Max.

Die Werte von λ für $J_2(x)$ liegen bei:

$\lambda_2^{(1)} = 3{,}05, \quad (J_2(\lambda_2^{(1)}) = +\,0{,}48645),$

$\lambda_2^{(2)} = 6{,}71, \quad (J_2(\lambda_2^{(2)}) = -\,0{,}31354),$

demnach sind die Wellenlängen:

$$l_2^{(1)} = \frac{2\pi a}{3{,}05} = 2{,}06\,a,$$

$$l_2^{(2)} = \frac{2\pi a}{6{,}71} = 0{,}936\,a.$$

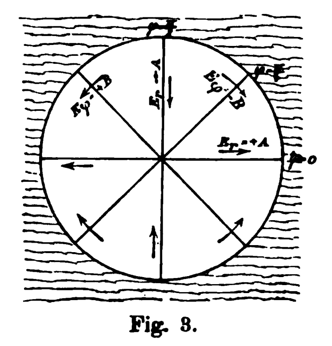


Fig. 3.

Ueber die Eigenschwingung eines Metallrohres.

Wenn wir in den Grenzbedingungen von jeder Dämpfung absehen würden — Abhängigkeit von z sei jetzt zugelassen —

und wenn wir zwischen der Wellenlänge und Schwingungsdauer die im freien Raume gültige Beziehung:

$$l = \frac{C}{\sqrt{\varepsilon \mu}} T$$

voraussetzen wollten, würde das Argument der Bessel'schen Functionen verschwinden. Diese Beziehung ist demnach streng genommen sicher nicht richtig. Allen Analogien nach muss sie aber nahezu bestehen. Es kann uns somit nur die strenge Theorie, bei der Energieverlust durch Joule'sche Wärme mit berücksichtigt wird, über die Art der Schwingung bei Abhängigkeit von z Aufschluss geben.

Gleichwohl können wir vielleicht die hier erhaltenen Wellenlängen als die der Eigenschwingung eines Metallrohres ansehen auch für eine nach z fortschreitende Welle. Denn wir haben gesehen, dass nur eine Diagonalschwingung im Rohre nicht eine axiale infolge der wiederholten Reflexion zu einer Wellenbildung Veranlassung geben kann. Eine Betrachtung aus anderem Gebiete soll uns dies noch mehr veranschaulichen.

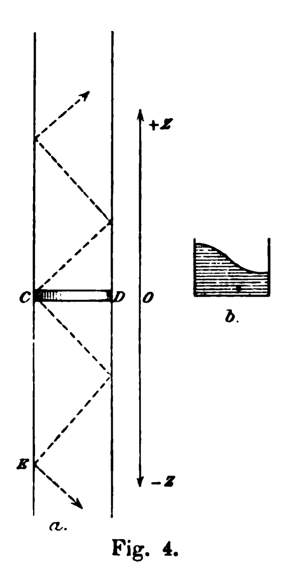


Fig. 4.

In einer unendlich langen Wasserrinne (Fig. 4) sei bei $z = 0$ ein schmaler Querstreifen durch zwei feste Wände abgetrennt, sodass eine Querrinne in der grossen Rinne gebildet wird. In dieser Querrinne erzeugen wir irgend eine Schwingung der Wasseroberfläche (Fig. 4, *b*). Diese Schwingung wird, wenn wir von der Reibung an den Querwänden absehen, in der gleichen Weise erfolgen, wie wenn die ganze Rinne unabhängig von z die gleiche Schwingung ausführt. Die Schwingungsdauer sei T.

Entfernen wir jetzt die Querwände, dann wird die Gleichgewichtsstörung nach positiven und negativen z hin ablaufen. Ein Wellenberg wird dabei eine Zick-Zack-Linie beschreiben, wie in der Figur angegeben. Sorgen wir dafür, dass die

ursprüngliche Schwingung an der Stelle $z = 0$ aufrecht erhalten bleibt (Abstimmung des Erregers), so stellt sich ein continuirliches Ablaufen der Schwingung nach beiden Seiten her. Die Strecke CE haben wir als Wellenlänge aufzufassen. Wenn v die Abflussgeschwindigkeit ist, so ist dieselbe

$$CE = l = v\,T.$$

Auf die elektrischen Schwingungen angewandt, ergeben sich hiernach als Wellenlängen die p. 733 und folgende angeführten Werte l, unter der angenäherten Annahme, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Rohre

$$v = \frac{C}{\sqrt{\varepsilon\,\mu}} \text{ ist.}$$

Eine ähnliche Erwägung hat wohl Drude[1]) zu der Annahme veranlasst, es müsse sich die Wellenlänge gleich dem doppelten Durchmesser des Rohres ($4a$) ergeben. Wir haben gesehen, dass die theoretische Behandlung einen kleineren Wert ergiebt, und zwar in Uebereinstimmung mit dem Experiment.

Die von Drude erwartete Wellenlänge ergiebt sich für Schwingungen zwischen zwei parallelen Platten.

Denken wir uns im Abstand $+a$ und $-a$ parallel zur y-z-Ebene metallische Wände aufgestellt, zwischen denen elektrische Oscillationen erfolgen, so gilt als Grenzbedingung:

$$E_z = 0, \quad E_y = 0,$$

oder:

$$E_t = \sqrt{E_z^2 + E_y^2} = 0, \quad \text{für } x = a.$$

Die Abhängigkeit der Tangentialcomponente E_t von x sei durch:

$$E_t = A \cos \frac{\lambda \pi}{l} x$$

gegeben, wenn l die Wellenlänge bedeutet. Der sin würde bei $z = 0$ einen Knoten, also die erste Oberschwingung ergeben. Es folgt also aus der Grenzbedingung:

$$l = 4\,a$$

1) P. Drude, l. c. p. 493 unten.

für die Grundschwingung. Die gleiche Wellenlänge ergiebt sich auch für ein quadratisches Rohr, von der Breite $2a$.

Die Betrachtungen im Anfange dieses Abschnittes dürfen nur als eine physikalische Hypothese angesehen werden, die durch das Experiment zu bestätigen ist. Es ist von vornherein sicher, dass sie streng nicht richtig sind, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht gleich $C/\sqrt{\varepsilon\mu}$ im Innern des Rohres angenommen werden darf. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Abweichungen hiervon nur sehr gering sein werden.

Experimenteller Teil.

Es seien zunächst einige Versuche angeführt, die im wesentlichen Wiederholungen der Versuche von Becker darstellen, und nur in den angewandten Erregern davon abweichen.

Die Anordnung war im wesentlichen dieselbe, wie die von Hrn. Becker. Ich gebrauchte nur die Vorsicht, zwischen Erreger und Interferenzröhre ein Zinkrohr von einem Meter Länge und dem gleichen Durchmesser, wie die Schenkel des Interferenzrohres, vorzuschalten. Auf die Weise sollte erreicht werden, dass die Eigenschwingung des Erregers, die infolge der Funkenstrecke jedenfalls stärker gedämpft ist, als die des Metallrohres, unterwegs möglichst erlischt.

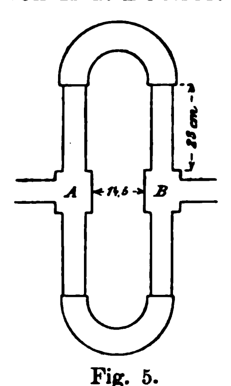


Fig. 5.

Die Gestalt der Interferenzröhre ist in Fig. 5 wiedergegeben. An den Ansatzstellen der Schenkelrohre befinden sich cubische Metallkästchen, *A*, *B*. Beide Schenkel sind ausziehbar.

Von solchen Interferenzröhren wurden zwei verwandt. Der Radius der einen betrug 3 cm, der der zweiten 1,5 cm. Als Erreger wurden zunächst zwei in Art des Blondlot'schen Erregers verwandt, zwei halbkreisförmige Messingdrähte, die am einen Ende in Kugeln endeten. Der eine (Erreger I) hatte 28 mm Kreisdurchmesser, der Draht war 2,5 mm stark,

der Kugeldurchmesser betrug 4 mm. Der zweite (Erreger II) hatte einen Kreisdurchmesser von 51 mm, während die Stärke des Drahtes 2 mm, der Durchmesser der Kugeln 6 mm betrug (Fig. 6). Die elektrischen Ladungen wurden den Kugeln zugeführt und zwar an der einen Seite mittels eines kleinen Zuleitungsfunkens. Der ganze Erreger tauchte in Paraffinöl und war auf einem Ebonitgestell montirt, das von aussen eine Verstellung sowohl der Hauptfunkenstrecke, als auch des Zuleitungsfunkens gestattete.

Ausser diesen Erregern wurden noch zwei Kugelerreger verwandt, wie sie durch Fig. 7 schematisch wiedergegeben werden. *A*, *B* sind zwei Messingkugeln, die die Seitenwände *ac* und *bd* eines Gefässes durchsetzen. In dem Gefäss be-

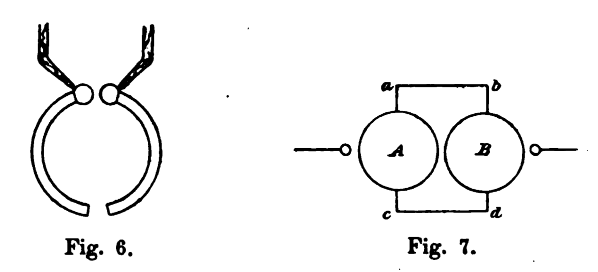


Fig. 6. Fig. 7.

fand sich wieder Paraffinöl. Die Zuleitungsfunken befanden sich hier in Luft. Die Kugeln des grösseren Erregers (III) hatten 42 mm, die des kleineren (IV) 25 mm Durchmesser.

Die Erreger wurden durch ein Inductorium gespeist, das mit drei Accumulatoren in freier Luft Funken von 3 cm lieferte. Inductorium, Accumulatorenbatterie sowie Erreger befanden sich in einem vollkommen abgeschlossenen Metallkasten, der nur eine kreisförmige Oeffnung besass, an der das Zinkrohr, das zum Interferenzrohr führte, ansetzte. Vor dieser Oeffnung stand der Erreger. Es war ein solches Abschliessen notwendig, da von meinem Cohärer lange Drähte zu dem Galvanometer führten, die alle Wellen, die durch die Luft gingen, auffingen und zum Cohärer leiteten.

Der angewandte Cohärer war ein sogenannter Marconicohärer, der aus einem Gemisch von Silber- und Nickelfeilspänen bestand, zwischen Silberbacken gelagert in einem luftleer gepumpten Raume. Im Cohärerkreis befand sich ein

kleiner Accumulator, ein Galvanometer von 1 Ω Widerstand mit objectiver Ablesung und ein Balastwiderstand von 30 Ω. Die Multiplicatorrolle stand 7—10 cm vom Galvanometermagnet entfernt. Eine grössere Empfindlichkeit war nicht verwendbar.

Beobachtungen.

Mittels einer Schnurleitung konnte das Inductorium vom Orte des Beobachters aus in Gang gesetzt werden. Es wurde immer einige Zeit anhaltend ein Funkenspiel des Erregers erzeugt, dann stellte sich der Galvanometerausschlag im Empfängerkreis ziemlich constant ein. Der eine Schenkel des Interferenzrohres wurde von Beobachtung zu Beobachtung um einen Centimeter ausgezogen, bei der kleineren Interferenzröhre um je $^1/_2$ cm. Die folgende Tabelle giebt in der ersten Columne die Auszugslänge, also die Differenz der Längen beider Schenkel, in den folgenden Columnen die Ausschläge des Galvanometers bei verschiedenen Erregern.

Auszug in mm	Ausschläge bei		
	Erreger I	Erreger II	Erreger III
0	177 sc.	145 sc.	240 sc.
10	143	125	181
20	80	20	161
30	28	17	159
40	104	110	200
50	160	140	230
60	168	155	225
70	149	87	188
80	95	10	180
90	140	80	210
100	168	122	228
110	165	130	220
120	122	—	192
130	—	—	184
Fig. 8, Curve Nr.	*A*	*B*	*C*

Als Minima und Maxima wurden diejenigen Punkte gewählt, die beim Durchzeichnen einer möglichst stetig ge-

krümmten Curve durch die in Coordinatenpapier eingetragenen Beobachtungspunkte sich als solche erweisen. Es tragen auf diese Weise nicht nur die wirklich beobachteten Extremwerte, sondern auch die benachbarten Punkte zur Ermittelung der wahren Extremwerte bei. Auf diese Weise ergeben sich aus zwei aufeinanderfolgenden Maximis bez. Minimis der Curven *A*, *B*, *C* die Wellenlängen in mm.

A	*B*	*C*
104	108	104
96	104	100

Im Mittel l = 103,5 mm.

Radius des Interferenzrohres a = 30 mm.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für die kleinere Interferenzröhre.

Auszug in mm	Ausschläge bei	
	Erreger IV	Erreger I
0	155 sc.	145 sc.
5	80	285
10	30	20
15	16	0
20	61	54
25	135	87
30	155	175
35	107	28
40	30	29
45	92	37
50	110	115
55	120	—
60	90	—
Fig. 9, Curve Nr.	*D*	*E*

In der zweiten dieser Versuchsreihen folgen sich die Werte ziemlich unregelmässig, wie man aus der Curve *E*, Fig. 8, erkennt. Der überaus hohe Wert bei Auszug 5 mm ist sicher irgend welchen Zufälligkeiten zuzuschreiben. Es ist infolge dessen auch die Bestimmung der Wellenlänge hieraus nicht zuverlässig. Man erkennt aber, dass Maxima und Minima

annähernd ebenso verteilt sind, wie bei Curve *D*. Diese liefert die Wellenlängen

$$l = 52, \quad l = 50,$$

also im Mittel

$$l = 51 \text{ mm}.$$

Radius des Interferenzrohres $a = 15$ mm.

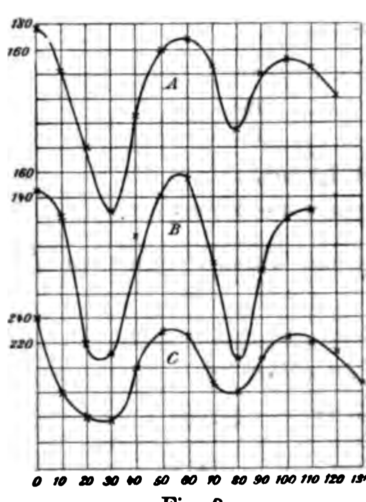


Fig. 8.

Fig. 9.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der von V. v. Lang, Drude, Becker und mir beobachteten Werte mit den aus der theoretischen Formel

$$l = \frac{2\pi}{1,84}\, a$$

berechneten, die die Grundschwingung des axialunsymmetrischen Falles liefert.

Radius a in cm	Wellenlängen in cm				
	v. Lang	Drude	Becker	Weber	berechnet
2,95	8,8	—	—	—	10,07
2,47	8,52	—	—	—	8,435
2,35	—	9,0	—	—	8,026
1,0	—	4,5	—	—	3,415
3,0	—	—	9,5—10,4	10,35	10,245
1,5	—	—	4,94—5,03	5,1	5,122

Die Uebereinstimmung meiner eigenen Werte mit den theoretisch bestimmten ist zufällig so gut. Die Beobachtungsfehler sind weit grösser als die gefundenen Differenzen zwischen den theoretischen und den experimentell gefundenen Wellenlängen.

Interferenzröhre ohne Ecken.

Nach V. v. Lang's Versuchen scheinen die würfelförmigen Kästchen *A*, *B* in Fig. 5 nicht ohne Bedeutung zu sein. Auch A. Becker macht darauf aufmerksam, dass die Kantenlängen derselben bei seinen Versuchen ziemlich gleich den gefundenen Wellenlängen waren, nämlich 9,98 cm bei der weiteren, 4,9 cm bei der engeren Interferenzröhre.

Da ich mit den gleichen Röhren, wie Hr. Becker, gearbeitet hatte, sah ich mich veranlasst, um einwandsfrei die Wellenlänge des Metallrohres messen zu können, eine Interferenzröhre zu construiren, die mich nicht nur von diesen Kästchen, sondern überhaupt von jeder scharfen Ecke frei machte. Diese Röhre hatte die Gestalt der (Fig. 10). An den Stellen *A* und *B* konnten 10 cm lange Glieder herausgehoben werden, die mit mehreren Oeffnungen in der Wandung versehen waren, um die Zuleitungen zum Erreger und Cohärer hindurch zu lassen. Beide, Erreger wie Cohärer, waren senkrecht zur Axe der Röhren aufgestellt. Es konnten wieder beide Schenkel bei *C D* und *E F* herausgezogen werden.

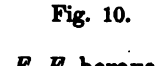


Fig. 10.

Die Stelle *B*, an der sich im Rohre der Cohärer befand, war umschlossen von einem Metallkasten, in den ein dünnes etwa $2^1/_2$ m langes Bleirohr hineinführte. Durch dieses Bleirohr liefen die Zuleitungsdrähte des Cohärers zur Multiplicatorrolle, die mitsamt Accumulator und Vorschaltwiderstand sich ebenfalls in einem Metallkasten befand. Vor diesem Kasten stand in geeigneter Stellung zu der in ihm eingeschlossenen Multiplicatorrolle das Spiegelgalvanometer. Auf diese Weise war der ganze Cohärerkreis metallisch gegen den Aussenraum abgeschlossen, und es blieb diesmal der Erregerkreis im freien Raum.

Es sei übrigens bemerkt, dass es nötig war, die Fugen der Kästen mit Stanniol sorgfältig zu verstopfen, um jede Wirkung der im Zimmer sich ausbreitenden Wellen abzuschliessen. Die angewandten Erreger waren die folgenden, die ich mit den Namen „Funkenerreger" und „Condensatorerreger" bezeichnen möchte:

Durch zwei diametral gegenüberliegende Oeffnungen des Rohrgliedes *A* führten zwei Glasröhren, in Korke eingesetzt. An den inneren Enden dieser Glasröhren waren Kupferkugeln von 1,2 cm Durchmesser aufgekittet. Durch die Röhren hindurch führten Kupferdrähte, die dicht vor den Kugeln endeten und so Zuleitungsfunken lieferten. Die Glasröhren wurden so weit in das Rohr hineingeschoben, dass Funken zwischen den Kugeln überspringen konnten. Funken in Luft gaben reichlich genügend Energie.

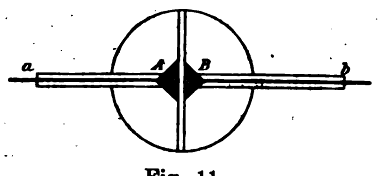


Fig. 11.

Der zweite Erreger war äusserlich ähnlich construirt, nur waren statt der Kugeln conische Metallstücke, *A*, *B* der Fig. 11, angesetzt und es fehlten die Zuleitungsfunken. Die Metallconusse waren so dicht aneinander geschoben, dass sie eine zwischen sie gestellte Glasplatte von 1,5 mm Dicke berührten (Fig. 11).

Dieser Apparat konnte natürlich für sich allein nicht als Erreger dienen. Er hatte auch nur den Zweck, die ausserhalb des Metallrohres erzeugten Schwingungen eines anderen Erregers in das Innere des Rohres hineinzuleiten. Zu diesem Behufe waren die durch die Glasröhren aus dem Metallrohre herausführenden Drähte *a*, *b* mittels möglichst kurzer Drähte mit den Kugeln des Erregers III (Fig. 7) verbunden.

Mittels dieser beiden Erreger wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten:

Auszug	Ausschlag bei		Auszug	Ausschlag bei	
	Funken-erreger	Conden-sator-erreger		Funken-erreger	Conden-sator-erreger
0 mm	144 sc.	175 sc.	80 mm	135 sc.	143 sc.
10	144	159	90	138	160
20	140	138	100	140	165
30	127	129	110	147	167
40	134	131	120	138	161
50	152	161	130	134	160
60	139	164	140	134	156
70	138	155			

Diese Versuchsreihen zeigen, dass die Maxima und Minima weit flacher erscheinen, als bei den früheren Versuchen. Während früher die Ausschläge von 150 sc. bis auf wenige Scalenteile herabsanken, schwanken sie jetzt nur zwischen ca. 170—130 im Maximum, d. h. es tritt hier keine so deutliche Interferenz ein, wie bei der verzweigten Interferenzröhre (Fig. 5).

Gleichwohl sind die Maxima und Minima sicher zu erkennen, und liegen angenähert an denselben Stellen, wie früher. Es ergiebt sich also auch hier die gleiche Wellenlänge, nämlich 100—110 mm.

Es scheint somit bewiesen, dass diese Wellenlänge lediglich dem Rohrdurchmesser eigentümlich ist, und dass die Verzweigungsstellen bez. die Kästen *A*, *B* der Fig. 5 höchstens eine reinigende Wirkung auf die Wellen hervorbringen, also andere Wellenlängen unterdrücken.

Die Oberschwingung $n = 2$, $\nu = 1$.

Ich habe versucht, durch Anwendung eines geeignet gebauten Erregers die erste Oberschwingung nach φ zu erhalten (p. 735).

In Fig. 12 ist der Kraftlinienverlauf im Rohrquerschnitt gezeichnet, wie ihn die Theorie für die genannte Oberschwingung ergiebt. Fig. 13 zeigt den angewandten Condensatorenerreger, dessen Kraftlinienverteilung sich möglichst der

der Fig. 12 anpasst. Der Draht A, B, der durch zwei diametral gegenüber gelegene Punkte des Zinkrohres isolirt hindurchgeleitet ist, trägt die conischen Messingstücke a und b. Diesen stehen, durch 1,5 mm dicke Glasplatten getrennt, die Conusse c, d gegenüber, von denen wieder isolirt Drähte C und D nach aussen führen. Ausserhalb des Zinkrohres sind die Stellen A und B, sowie C und D je miteinander metallisch verbunden. E und F geben schematisch die Punkte an, an denen die Kugeln eines Kugelerregers (Fig. 7) anlagen.

Verschiedene andere Anordnungen, die auch versucht wurden, gaben nur sehr unregelmässige Resultate, so z. B. alle,

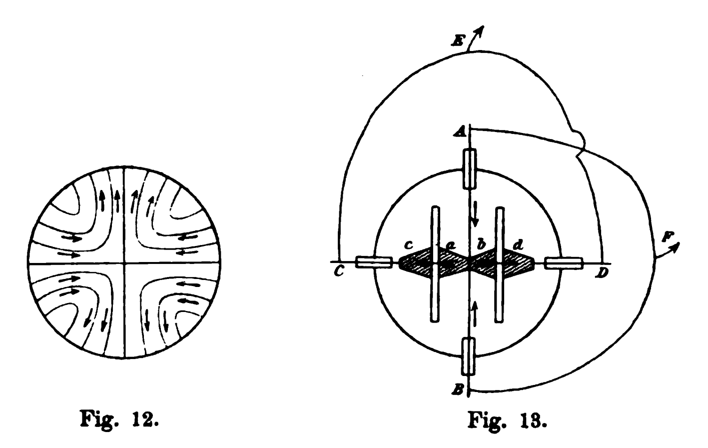


Fig. 12. Fig. 13.

bei denen Funken im Innern des Rohres an Stelle der Condensatoren die Erregung geben sollten.

Auch bei der Erregung nach Fig. 13 mussten die letzten Spuren der Grundschwingung durch ein dem Messrohre vorgeschaltetes Interferenzrohr vernichtet werden. — Es wurde dementsprechend die Versuchsanordnung gewählt, die auch A. Becker[1]) bereits ähnlich zu anderen Zwecken anwandte. In Fig. 14 ist dieselbe wiedergegeben. Die Röhren haben wieder einen Durchmesser von 60 mm.

Das Interferenzrohr A, dessen einer Schenkel um 27 mm herausgezogen war, diente zur Vernichtung der Grundschwingung

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 8. p. 34. 1902.

Mit dem T-Rohr *B* wurde die Wellenlänge gemessen. Bei *C* war kurz vor dem Ende des Rohres der Erreger eingesetzt und das Rohr am Ende metallisch geschlossen. Das ganze

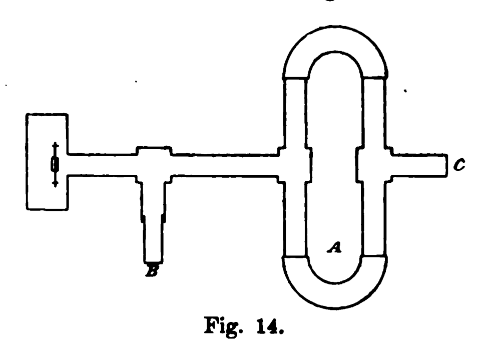


Fig. 14.

System bildete so einen vollkommen nach aussen hin abgeschlossenen Raum und es konnten nur die vom Condensatorenerreger herrührenden Wellen zu dem Cohärer gelangen.

Die so erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Länge des Rohres *B*	Ausschlag bei Versuchsreihe 1	Ausschlag bei Versuchsreihe 2	Länge des Rohres *B*	Ausschlag bei Versuchsreihe 1	Ausschlag bei Versuchsreihe 2
130 mm	110 sc.	100 sc.	160 mm	130 sc.	80 sc.
135	176	165	165	150	109
140	127	114	170	100	65
145	118	105	175	—	50
150	62	86	180	—	45
155	85	60	185	—	63

Es ergeben sich hieraus die Wellenlängen:

Aus zwei aufeinanderfolgenden Maximis:

bei Versuchsreihe 1: $l = 60$ mm,

bei Versuchsreihe 2: $l = 60$ mm.

Aus zwei aufeinanderfolgenden Minimis:

bei Versuchsreihe 2: $l = 50$ mm.

Der theoretisch sich ergebende Wert ist (vgl. p. 735):

$$l = 61{,}8 \text{ mm}.$$

Die Uebereinstimmung ist so gut, wie man sie bei der Methode der Wellenmessung erwarten kann.

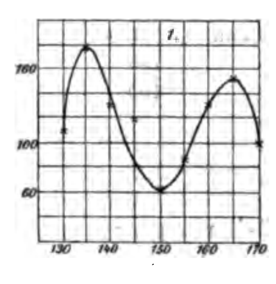
Es wurde nun noch mit der gleichen Versuchsanordnung die Wellenlänge der Grundschwingung gemessen. Zu dem Zweck war bei *C* vor dem jetzt offenen Ende des Rohres der Kugelerreger Fig. 7 aufgestellt und das Interferenzrohr *A* beiderseits gleichweit eingeschoben. Die Versuchsreihe 3 enthält die so gefundenen Resultate, die wieder die Wellenlänge

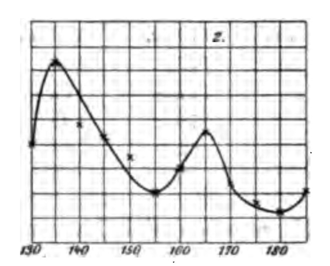
$$l = 100 \text{ mm}$$

ergeben.

Versuchsreihe 3		Versuchsreihe 3	
Länge des Rohres *B*	Ausschlag des Galvanometers	Länge des Rohres *B*	Ausschlag des Galvanometers
130 mm	235 sc.	170 mm	214 sc.
140	258	180	228
150	235	190	226
160	208	200	220

Die hier folgenden Curven (Fig. 15) geben graphisch die drei Versuchsreihen dieses Abschnittes wieder.





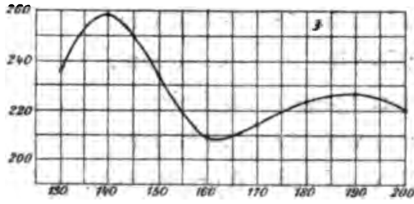


Fig. 15.

Schwingungen in einem Rohre von quadratischem Querschnitt.

Auf p. 737, ist kurz ausgeführt, dass in einem quadratischen Rohre sich die Wellenlänge gleich dem doppelten Durchmesser des Rohres ergeben müsse. Um diese Frage experimentell zu prüfen, liess ich mir ein Interferenzrohr anfertigen, dass den Dimensionen nach etwa dem in Fig. 5 abgebildeten entsprach, nur dass der Querschnitt aller Rohrteile quadratisch und zwar von der Seitenlänge 6 cm war. Es fehlten ausserdem die cubischen Kästchen *A*, *B* (Fig. 5); es waren also die Verzweigungsröhren direct aneinander angesetzt.

Von Erregern wurde zunächst wieder der Erreger (Fig. 7) verwandt, dessen Kugeln 42 mm Durchmesser hatten und ausserdem ein Kugelerreger, der früher noch nicht verwandt wurde, dessen Kugeln 10 cm Durchmesser hatten, also weit grösser waren, als die bisher verwandten. Im Princip war er ebenso construirt wie der andere Kugelerreger. Er wurde übrigens ohne Paraffinölfüllung verwandt und lieferte hinreichend Energie. Das Ende des Interferenzrohres, vor dem der Erreger aufgestellt war, hatte einen Ansatz von 60 cm Länge und den gleichen Querschnittt, wie das Interferenzrohr. Das andere Ende mündete in einen Metallkasten, in dem sich der Cohärer befand. Der ganze Cohärerkreis war wieder gegen den Aussenraum metallisch abgeschlossen.

Die drei Versuchsreihen der folgenden Tabelle geben die auf folgende Weise erhaltenen Resultate:

a Erregerkugeln 42 mm, Funken in Paraffinöl,

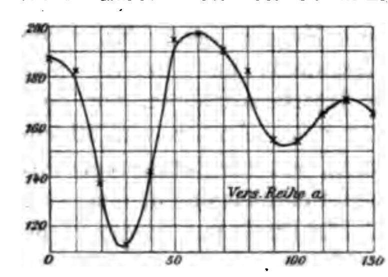
b Erregerkugeln 100 mm, Funken in Luft,

c wie *B*. Der zu Messzwecken nicht verwandte Schenkel des Rohres war 50 mm weit ausgezogen.

Die erste Columne giebt die Auszuglänge des zum Messen verwandten Schenkels.

Auszuglänge	Ausschlag des Galvanometers		
	a	*b*	*c*
0 mm	187 sc.	174 sc.	50 sc.
10	183	188	57
20	139	75	98
30	118	85	115
40	143	125	123
50	195	148	142
60	199	145	107
70	191	124	14
80	184	112	0
90	155	45	50
100	156	60	119
110	165	—	128
120	171	—	106
130	167	—	—

Die Maxima und Minima folgen sich hier fast ausnahmslos in Abständen von 30 mm. Nur in Versuchsreihe (*b*) erscheint der zweite Maximalwert etwas gegen 0 hin verschoben (bei 56 mm statt bei 60). Es ergiebt sich demnach mit ziemlicher Sicherheit als Wellenlänge der Wert:



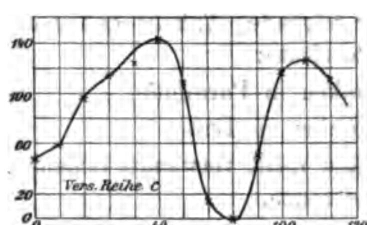


Fig. 16.

$$l = 120 \text{ mm},$$

wie es die Theorie für ein quadratisches Rohr von 60 mm Durchmesser verlangt.

Es ist bemerkenswert, dass der grosse Kugelerreger weit schärfere Minima lieferte, als der kleine. So geht bei Versuchsreihe (*c*) der Ausschlag bei günstiger Interferenzstellung des Rohres vom Maximalwert 142 sc. auf 0 sc. zurück, eine Interferenz, wie ich sie bei meinen kreisförmigen Röhren niemals erhalten habe.

Bei Versuchsreihe (*c*) verlaufen die Ausschläge ziemlich unregelmässig, bis zu dem Moment, wo beide Schenkel gleich lang sind. Erst dann setzen deutlich ausgeprägte Maxima und Minima ein.

Es sei zum Schluss noch auf einen wesentlichen Unterschied zwischen den Wellen im runden, und denen im quadratischen Rohre aufmerksam gemacht.

A. Becker[1]) hat bereits constatirt, dass durch sein Interferenzrohr mit kreisförmigem Querschnitt die elektrischen Wellen nicht mehr hindurch können, wenn die Ebene des Interferenzrohres senkrecht steht zu der Ebene, in der sich Erreger und Cohärer befinden. Ich habe bei kreisförmigen Röhren diese Thatsache bestätigt gefunden. Der Cohärer spricht bei senkrechter Stellung des Interferenzrohres überhaupt nicht mehr an. Anders verhält es sich bei quadratischem Rohre, wie aus der folgenden Tabelle folgt:

Winkel	Ausschläge		
	a	*b*	*c*
0°	148 sc.	157 sc.	150 sc.
45	165	170	165
90	171	159	170

Die erste Columne enthält die Winkel, die die Krümmungsebene des Interferenzrohres bei den verschiedenen Versuchen mit der Ebene, in der die Schwingungen des Erregers erfolgen, bildet. Die anderen Columnen enthalten die Galvanometerausschläge bei drei verschiedenen Versuchsreihen. Es zeigt sich nach der Tabelle, dass, wenn überhaupt vorhanden, der Intensitätsunterschied bei den verschiedenen Stellungen der Interferenzröhre nur äusserst klein ist.

Heidelberg, den 6. März 1902.

1) A. Becker, l. c. p. 32.

(Eingegangen 13. Mai 1902.)

2. *Ueber die Wärmeproduction in zähen Flüssigkeiten; von G. Jaumann.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; 111. Abt. IIa. Februar 1902.)

Die Wärmeproduction im Innern einer bewegten Flüssigkeit muss durch ein Nahewirkungsgesetz bestimmt sein, und zwar durch die Werte der Geschwindigkeit und ihrer Derivierten an dem betrachteten Orte bestimmt, hingegen unabhängig sein von der Bewegungsform der Flüssigkeit in der weiteren Umgebung dieses Ortes.

Diese Wärmeproduction durch „innere Reibung" ist im Gegensatze zu ihrem nur auf triviale Vorstellungen zurückzuführenden Namen eine fundamentale Erscheinung und dürfte also durch ein sehr einfaches Differentialgesetz bestimmt sein, ähnlich wie die Wärmeproduction in einem Raumelemente eines elektrischen Stromes nach dem Joule'schen Gesetz einfach durch die specifische Leitfähigkeit und das Quadrat der elektrischen Kraft oder, was dasselbe ist: durch das Product des specifischen Widerstandes und des *Quadrates des Quirls* der magnetischen Kraft bestimmt ist.

In manchen einfachen Fällen ist nun die Wärmewirkung der inneren Reibung durch ein ganz ähnliches Gesetz bestimmt, und zwar vor allem in dem typischen Falle der inneren Reibung, wo Flüssigkeitsschichten in paralleler Richtung mit verschiedener Geschwindigkeit strömen. Es ist dann, wie man leicht berechnet, die Wärmeproduction pro Volumen- und Zeiteinheit durch das Product des Reibungscoefficienten und des *Quadrates des Quirls* oder der Rotation der Strömung bestimmt.

Tumlirz[1]) giebt einen anderen speciellen Fall an, in welchem die Reibungswärme durch das Quadrat des Quirls bestimmt wird. Eine *incompressible* Flüssigkeit, welche in *allen Grenzflächen des Raumes τ ruht,* producirt pro Secunde eine

---

1) O. Tumlirz, Wied. Ann. 40. p. 146. 1890.

[redacted]

Wärmemenge W, welche dem *Raumintegral* des Quadrates des Quirls Q proportional ist:

$$W = \mu \int_{\tau} Q^2 \, d\tau,$$

worin μ der Reibungscoefficient ist. Es lässt sich jedoch diese Gleichung nicht auf ein beliebiges Raumelement beziehen, da die Grenzen des Integrals ganz speciell angenommen sind.

In anderen Fällen sieht man hingegen sofort ein, dass der Quirl der Strömung die Wärmeproduction nicht bestimmen kann. Wenn eine Flüssigkeitsmasse wie ein starrer Körper rotirt, so hat diese Strömung überall einen Quirl, welcher der doppelten Winkelgeschwindigkeit gleich ist, und dennoch finden hierbei keine relativen Verschiebungen der Flüssigkeitsteile statt und kann also keine Wärme producirt werden. Andererseits kann man von den meisten Potentialströmungen erwarten, dass sie Reibungswärme produciren, obwohl doch der Quirl dieser Strömungen Null ist.

Immerhin schien es mir der kleinen Mühe wert, die Spur dieses einfachen Gesetzes weiter zu verfolgen, und es soll im Folgenden versucht werden, dasselbe richtig zu formuliren.

1. Ueber die Grösse der Wärmewirkung der inneren Reibung kann ein Zweifel nicht bestehen, denn diese kann in jedem Falle aus der von den bekannten Flächenkräften der Reibung geleisteten Arbeit berechnet werden.

Betrachten wir einen Raum τ, welcher von der Oberfläche ω umschlossen wird, so kann die Wirkung der ausserhalb dieses Raumes befindlichen Flüssigkeit auf die innerhalb desselben befindliche Flüssigkeit ersetzt werden durch diese Oberflächenkräfte. Auf ein Oberflächenelement, dessen äussere Normale die x-Richtung hat, muss dann bekanntlich eine Kraft pro Flächeneinheit ausgeübt werden, deren Componenten die Werte haben:

$$(1) \quad \begin{cases} X_x = 2\mu \dfrac{\partial u}{\partial x}, \qquad Y_x = \mu\left(\dfrac{\partial u}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial x}\right), \\ Z_x = \mu\left(\dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial y}\right), \end{cases}$$

worin u, v, w die Componenten der Geschwindigkeit und μ der Reibungscoefficient ist. Durch cyklische Vertauschung erhält

man die Kraft $X_y\,Y_y\,Z_y$, welche auf ein zur y-Richtung senkrechtes Flächenelement wirkt, und endlich die Kraft $X_z\,Y_z\,Z_z$, welche auf ein zur z-Richtung senkrechtes Flächenelement wirkt.

Zu den nach auswärts gerichteten Normalcomponenten X_x, Y_y und Z_z addirt sich jedoch noch der negative Druck p, welcher eine Function der Dichte der Flüssigkeit und ihrer Temperatur ist.

Die beste Rechtfertigung dieser Werte der Oberflächenkräfte der Reibung findet sich in einer alten Abhandlung von Stefan.[1])

Die Arbeit einer Kraft pro Zeiteinheit wird durch das innere Product derselben und der Geschwindigkeit gegeben. Die Arbeit der Oberflächenkräfte wird durch das Oberflächenintegral dieses inneren Productes bestimmt. Es sind:

$$[u(X_x - p) + v\,Y_x + w\,Z_x]\,dy\,dz,$$
$$[v\,(Y_y - p) + w\,Z_y + u\,X_y]\,dz\,dx$$
und
$$[w\,(Z_z - p) + u\,X_z + v\,Y_z]\,dx\,dy$$

die Componenten eines Elementes dieses Oberflächenintegrals, welches sich leicht in ein Raumintegral verwandeln lässt. Beziehen wir dieses auf ein Raumelement, so erhalten wir für die Arbeit E der Oberflächenkräfte, welche auf dieses Element wirken, bezogen auf die Volumen- und Zeiteinheit, den Wert:

$$E = \frac{\partial}{\partial x}[u(X_x - p) + v\,Y_x + w\,Z_x] + \frac{\partial}{\partial y}[v\,(Y_y - p) + w\,Z_y + u\,X_y] + \frac{\partial}{\partial z}[w\,(Z_z - p) + u\,X_z + v\,Y_z].$$

Diese Arbeit zerfällt in zwei Teile. Der eine derselben vermehrt die *Bewegungsenergie* der in dem Raumelemente enthaltenen Flüssigkeit, der zweite bewirkt deren *Deformation.*

Um die zur Aenderung der Bewegungsenergie verbrauchte Arbeit zu finden, denken wir uns das Raumelement zunächst undeformirbar oder starr. Da das Trägheitsmoment desselben von höherer Ordnung unendlich klein ist als seine Masse und die Winkelgeschwindigkeit endlich ist, so kommt es nur auf

1) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, **46.** p. 8. 1862.

die Translation desselben an. Wir brauchen also in obigem Ausdruck für die Gesamtarbeit E nur die Geschwindigkeitscomponenten als unabhängig von den Coordinaten zu betrachten, um jenen Betrag A der Arbeit zu erhalten, welcher sich pro Volumen- und Zeiteinheit in *Bewegungsenergie* umsetzt. Es ist also:

$$A = -\left(u\frac{\partial p}{\partial x} + v\frac{\partial p}{\partial y} + w\frac{\partial p}{\partial z}\right) + u\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\right)$$
$$+ v\left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}\right) + w\left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\right).$$

Der Rest der geleisteten Arbeit, welcher die Deformation des Raumelementes bewirkt, verwandelt sich in vollkommen elastischen Körpern in die potentielle elastische Energie, in Flüssigkeiten und Gasen jedoch gänzlich in *Wärme*. Die pro Volumen- und Zeiteinheit entwickelte Wärme Q ist sonach (in mechanischem Maass):

$$Q = E - A,$$

und wir haben also:

$$(2)\left\{\begin{aligned} Q = -p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) &+ X_x\frac{\partial u}{\partial x} + X_y\frac{\partial u}{\partial y} + X_z\frac{\partial u}{\partial z} \\ &+ Y_x\frac{\partial v}{\partial x} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y} + Y_z\frac{\partial v}{\partial z} \\ &+ Z_x\frac{\partial w}{\partial x} + Z_y\frac{\partial w}{\partial y} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z}. \end{aligned}\right.$$

Der erste Teil dieser Wärmeproduction entspricht der adiabatischen Compression unter dem Drucke p. Thatsächlich ist die Divergenz der Geschwindigkeit

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \Theta$$

gleich der Volumenzunahme der Volumeneinheit in der Zeiteinheit. Der Rest der entwickelten Wärme ist also die *Reibungswärme* W.

Setzen wir die Werte der Oberflächenkräfte aus (1) ein, so erhalten wir für die in dem Volumenelement $d\tau$ und in der Zeit dt entwickelte Reibungswärme dW den Wert (in mechanischem Maass):

$$(3) \begin{cases} dW = \mu \Big[2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 \\ \qquad + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \Big] d\tau\, dt, \end{cases}$$

eine Gleichung, welche bereits von Helmholtz[1]) (1869) abgeleitet wurde, allerdings nur für incompressible Flüssigkeiten und unter der Voraussetzung, dass dieselben sich unendlich langsam bewegen, sodass man die totalen Differentialquotienten gleich den partiellen setzen kann.

Wie man aus obiger einfacher Ableitung ersieht, gilt aber die Gleichung (3) für die Reibungswärme ganz allgemein, auch für compressible beliebig rasch bewegte Flüssigkeiten.

2. Die gewonnene Differentialgleichung für die Wärmewirkung der inneren Reibung hat eine ganz zufällige, von dem Gange der Rechnung herrührende und sehr complicirte Form. Man erkennt aus derselben nicht einmal die doch notwendig vorhandene Invarianz der Wärmeproduction bei Aenderung des Coordinatensystems. Die einzelnen Glieder des Ausdruckes (3) haben nämlich keineswegs eine invariante Bedeutung.

Wählen wir als Coordinatenrichtungen die *Hauptspannungsrichtungen* des betrachteten Volumenelementes, so können wir in Gleichung (2) die Tangentialspannungen gleich Null setzen und erhalten:

$$dW = \left(X\frac{\partial u}{\partial x} + Y\frac{\partial v}{\partial y} + Z\frac{\partial w}{\partial z}\right) d\tau\, dt,$$

worin

$$X = 2\mu\frac{\partial u}{\partial x}, \quad Y = 2\mu\frac{\partial v}{\partial y}, \quad Z = 2\mu\frac{\partial w}{\partial z}$$

die Hauptspannungen sind. Es ist also:

$$(4) \qquad 2\mu\, dW = (X^2 + Y^2 + Z^2)\, d\tau\, dt.$$

Die pro Volumen- und Zeiteinheit in einem kleinen Raumelemente entwickelte Reibungswärme ist also der *Summe der Quadrate der Hauptspannungen* proportional.

Dies ist nun wohl ein einfacher Ausdruck, es ist aber damit nicht viel gewonnen. Die Invarianz desselben ist zwar einleuchtend, wurde aber auch bei der Ableitung desselben aus der für ein beliebiges Coordinatensystem geltenden Form still-

---

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 225. 1882.

schweigend vorausgesetzt. Für die Berechnung der Wärmewirkung wird im allgemeinen Gleichung (4) weniger bequem sein als Gleichung (3), weil sich die Hauptspannungen nur schwer berechnen lassen.

3. Die Bewegungsform einer Flüssigkeit unterscheidet sich im allgemeinen auch in den kleinsten Teilen von der Bewegungsform eines starren Körpers. Man muss, wenn man die Werte der Geschwindigkeit und ihrer Derivirten in einem Punkte der Flüssigkeit kennt, entscheiden können, ob sie sich dort wie ein starrer Körper bewegt oder nicht.

Die Bedingung der *Incompressibilität* wird vielfach verwendet. Die Beziehung zwischen den Derivirten der Geschwindigkeit, welche erfüllt sein muss, damit ein Stoff in einem kleinsten Teile sich wie eine incompressible Flüssigkeit bewegt, ist

$$\Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

und es ist diese Divergenz der Geschwindigkeiten eine auch in anderen Beziehungen wichtige Invariante. Die Beziehung zwischen den Derivierten der Geschwindigkeit, welche erfüllt sein muss, damit ein Stoff in einem seiner kleinsten Teile sich wie ein *starrer* Körper bewegt, ist aber nicht weniger interessant und sehr leicht aufzustellen.

Wir können diese Bedingungsgleichung auf eine ähnliche Form bringen, wie sie die Continuitätsgleichung hat, und zwar auf die Form:

$$(5) \qquad D = 0.$$

Hierin ist D ein gewisses Aggregat von partiellen Ableitungen der Geschwindigkeitscomponenten. Diese Differentialform D, welche *invariant* sein soll, wollen wir die *Deformationsgeschwindigkeit* an dem betrachteten Orte nennen.

Die Deformationsgeschwindigkeit D ist für uns von Interesse, weil es wahrscheinlich ist, dass die Reibungswärme W eine Function von D ist, da jedenfalls $W = 0$ wird, wenn $D = 0$ ist.

Ein Stoff erfährt während seiner Bewegung an irgend einem Punkte keine Deformation, wenn sämtliche drei Hauptdilatationen an dieser Stelle Null sind. Diese drei Bedingungen lassen sich in eine zusammenfassen: es muss die Summe der

Quadrate der drei Hauptdilatationen gleich Null sein. Die *Deformationsgeschwindigkeit D* wird Null sein, wenn die Summe der Quadrate der drei Hauptdilatationsgeschwindigkeiten λ_1, λ_2 und λ_3 gleich Null ist.

Seien

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial w}{\partial z}$$

die Dilatationsgeschwindigkeiten, ferner

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right), \quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)$$

die Schiebungsgeschwindigkeiten, so sind die Hauptdilatationsgeschwindigkeiten λ bekanntlich die Wurzeln der Gleichung:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} - \lambda, & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right), & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right), & \frac{\partial v}{\partial y} - \lambda, & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right), & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right), & \frac{\partial w}{\partial z} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Ordnet man dieselbe nach Potenzen von λ und betrachtet die zwei Coefficienten:

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_3 \lambda_1 = & \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial x} \\ & - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 \\ & - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2, \end{aligned}$$

so kann man den Wert:

$$\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 = D$$

leicht bilden und erhält endlich die *Deformationsgeschwindigkeit D*:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} D = & \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 \\ & + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2. \end{aligned} \right.$$

Diese Ableitung gilt sowohl für elastische, als für flüssige Körper. Sie hat keinen physikalischen, sondern rein geometrischen Charakter.

Die Bedingung $D = 0$ ist notwendig und hinreichend, damit der Stoff sich in dem betrachteten Zeit- und Raumelement wie ein starrer Körper bewegt. Die Incompressibilitätsbedingung ist natürlich von selbst erfüllt, wenn $D = 0$ ist.

Da die Hauptdilatationen λ invariant sind, so ist die Deformationsgeschwindigkeit D ein invarianter, von der Bewegung des Coordinatensystems unabhängiger Wert, welcher ebenso bemerkenswert ist wie die Divergenz Θ der Bewegung.

Man erkennt nun sofort aus Gleichung (6) und Gleichung (3), dass die in einem Volumenelement $d\tau$ und in der Zeit dt entwickelte Reibungswärme dW der *Deformationsgeschwindigkeit D einfach proportional ist.* Es gilt:

$$dW = 2\mu D\, dt\, d\tau, \tag{7}$$

und wir haben hiermit ein Gesetz der Wärmewirkung der inneren Reibung gewonnen, dessen einfache Bedeutung nicht zu verkennen ist.

4. Ich ging ursprünglich von der Frage aus, wodurch sich die Bewegungsform einer quirlenden Strömung von der Bewegungsform eines rotirenden Körpers unterscheidet. Man erhält so, unabhängig von der Betrachtung der (nicht invarianten) Schiebungen und Dilatationen, einen Ausdruck für die Deformationsgeschwindigkeit D, welcher sich durch seine Anschaulichkeit und ersichtlich invariante Form auszeichnet.

Man bezeichnet gewöhnlich den Quirl als die doppelte Winkelgeschwindigkeit des Flüssigkeitsteilchens. Damit man sich aber überhaupt den Begriff der Winkelgeschwindigkeit bilden kann, müssen die Teile des Körpers eine ganz bestimmte Regelmässigkeit in ihrer Bewegung erkennen lassen, sodass man eine innerhalb oder ausserhalb des Körpers liegende Rotationsaxe angeben kann. Es ist dies der Fall bei jeder Bewegung eines starren Körpers und mancher Teile der Flüssigkeit, in welchen der Quirl einen constanten Wert hat. In diesen Fällen ist der Quirl gleich der doppelten Winkelgeschwindigkeit und ist damit eine Gleichung zwischen zwei unabhängig zu messenden Grössen ausgesprochen. Wenn jedoch die Flüssigkeit eine allgemeinere Bewegungsform hat, so verliert der Begriff Winkelgeschwindigkeit jeden selbständigen Sinn. Es dürfte richtig sein, dass wenn man ein kleines Teilchen der Flüssig-

keit sich plötzlich erstarrt denkt, dieses dann mit einer Winkelgeschwindigkeit rotirt, welche gleich dem halben Quirl ist, welcher vorher an dieser Stelle vorhanden war, aber eben durch dieses Erstarren wird im allgemeinen die Bewegungsform der Flüssigkeit an dieser Stelle wesentlich geändert. Man könnte versucht sein, anzunehmen, dass, da in einem unendlich kleinen Teile der Flüssigkeit der Quirl constanten Wert hat, die kleinsten Teile der Flüssigkeit wie starre Körper rotiren. Dies wäre aber nicht richtig. Auch in den kleinsten Teilen unterscheidet sich die Bewegung einer Flüssigkeit im allgemeinen wesentlich von der Bewegung eines starren Körpers.

Die Winkelgeschwindigkeit Ω eines starren Körpers lässt sich durch zwei wesentlich verschiedene Differentialformen definiren, nämlich 1. durch die Gesetzmässigkeit in der Verteilung der Geschwindigkeiten und 2. durch die Gesetzmässigkeit in der Verteilung der *Centralbeschleunigungen*.

Die Centralbeschleunigung φ in einem rotirenden Körper bestimmt sich durch

$$\varphi = - \Omega^2 r,$$

worin r der Radius ist. Bezeichne α den Drehungswinkel, x die Richtung der Rotationsaxe, so bestimmt sich das Oberflächenintegral der Centralbeschleunigungen φ über eine geschlossene feststehende Oberfläche ω, deren Normale ν ist und welche den Raum τ umschliesst, durch:

$$\int_\omega \varphi \cos(\varphi, \nu)\, d\omega = - \int_\omega \Omega^2 r . r\, d\alpha\, dx = - 2\, \Omega^2 \int_\tau d\tau \,.$$

Würde der Körper ausser seiner Rotation noch eine translative Beschleunigung haben, so würde diese das Oberflächenintegral der *totalen Beschleunigungen*, bezogen auf eine *geschlossene* Oberfläche, nicht ändern. Es ist also

$$\int_\omega \varphi \cos(\varphi, \nu)\, d\omega = \int_\omega \left(\frac{du}{dt}\, dy\, dz + \frac{dv}{dt}\, dz\, dx + \frac{dw}{dt}\, dx\, dy \right).$$

Für eine geschlossene feststehende Oberfläche ist sonach das Oberflächenintegral der totalen Beschleunigungen der Teile des rotirenden Körpers stets gleich und entgegengesetzt dem Raumintegral über das doppelte Quadrat der Winkelgeschwindigkeit.

Das Oberflächenintegral kann man in das Raumintegral der *Divergenz der totalen Beschleunigungen* verwandeln, welche wir mit (Div $d\,V/d\,t$) bezeichnen wollen, worin V die totale Geschwindigkeit bedeutet. Es ist

$$\mathrm{Div}\,\frac{d}{d\,t}\,V = \frac{\partial}{\partial\,x}\,\frac{d\,u}{d\,t} + \frac{\partial}{\partial\,y}\,\frac{d\,v}{d\,t} + \frac{\partial}{\partial\,z}\,\frac{d\,w}{d\,t}.$$

Betrachten wir statt des Raumes τ nur ein Element desselben, so erhalten wir die Beziehung:

$$\mathrm{Div}\,\frac{d}{d\,t}\,V = -\,2\,\Omega^2,$$

welche eine neue differentielle Definition des Quadrates der Winkelgeschwindigkeit Ω ausspricht. Hält man mit dieser die bekannte Beziehung zwischen der Winkelgeschwindigkeit Ω und dem Quirl Q zusammen

$$Q = 2\,\Omega,$$

so ergiebt sich die gesuchte Differentialgleichung:

$$\tag{8} \tfrac{1}{2}\,Q^2 + \mathrm{Div}\,\frac{d}{d\,t}\,V = 0,$$

welche eine Bedingung darstellt, dass eine Flüssigkeit in ihrem kleinsten Teile wie ein starrer Körper sich bewegt. Dieselbe reicht jedoch nicht hin, sondern es muss noch die Bedingung der Incompressibilität:

$$\mathrm{Div}\,V = \Theta = 0$$

hinzugefügt werden. Die Gleichung (8) ist also die Bedingung, dass eine *incompressible* Flüssigkeit sich in dem kleinsten Teile wie ein starrer Körper bewegt.

5. Um die allgemeine Bedingung zu finden, dass eine *compressible* Flüssigkeit sich in dem betrachteten kleinsten Teile wie eine starre Masse bewegt, müssen wir die allgemeinste Bewegungsform eines compressiblen Körpers betrachten, welche man noch als eine wahre Rotation ansehen kann.

Wenn in einem Körper von *endlicher* Ausdehnung die Geschwindigkeiten bis auf *unendlich kleine* Abweichungen so verteilt sind, wie in einem rotirenden Körper, dann ist man über die Winkelgeschwindigkeit und die Lage der Rotationsaxe dieses Körpers nicht im Zweifel. Es kann also der Körper während seiner Rotation noch andere mit Deformation ver-

bundene Bewegungen ausführen, wodurch zu den Rotationsgeschwindigkeiten V und den Centralbeschleunigungen φ sich noch die Zusatzgeschwindigkeiten V' und Beschleunigungen φ' geometrisch addiren, jedoch müssen die Zusatzgeschwindigkeiten V' *unendlich klein* sein.

Deshalb müssen aber keineswegs die hinzukommenden Beschleunigungen φ' unendlich klein sein[1]), und es können also in einem rotirenden compressiblen Körper die totalen Beschleunigungen wesentlich andere Werte haben als die Centralbeschleunigungen, und es gilt in einem solchen Körper die Gleichung (8) nicht allgemein.

Es ist zwar auch hier das Quadrat der Winkelgeschwindigkeit Ω bestimmt durch die Divergenz der Centralbeschleunigungen φ, also:

(9) $$\tfrac{1}{2} Q^2 = 2\,\Omega^2 = -\operatorname{Div}\varphi\,.$$

Die thatsächlich vorhandenen Beschleunigungen dV/dt setzen sich aber aus den Centralbeschleunigungen φ und den Zusatzbeschleunigungen dV'/dt zusammen, und es ist also

$$\operatorname{Div}\varphi = \operatorname{Div}\frac{d}{dt}V - \operatorname{Div}\frac{d}{dt}V'\,.$$

Die Divergenz der Zusatzbeschleunigungen ($\operatorname{Div} dV'/dt$) ist ein invariabler Wert und kann durch Rotation und Translation nicht geändert werden. Wir können also für einen Augenblick die Zusatzbewegungen für sich allein betrachten. Dann sind alle vorhandenen Geschwindigkeiten V' unendlich klein, und man wird alle totalen Aenderungen nach der Zeit gleich den partiellen Aenderungen setzen können. In diesem Falle kann man die Folge der Differentiationen umtauschen und setzen

$$\operatorname{Div}\frac{d}{dt}V' = \frac{d}{dt}\operatorname{Div}V'.$$

1) Beispielsweise kann der Körper während seiner Rotation unter Deformation Schwingungen ausführen, deren Amplitude unendlich klein von zweiter Ordnung, deren Schwingungsdauer aber unendlich klein von erster Ordnung ist. Die durch diese Zusatzbewegungen bewirkten Geschwindigkeiten V' sind, wie es gefordert wird, unendlich klein, während die hierdurch bedingten Beschleunigungen φ' *endlich* sind.

[redacted]

Diese Beziehung besteht auch während der Rotation. Die endlichen Rotationsgeschwindigkeiten haben aber präcis keine Divergenz. Es ist also

$$\operatorname{Div} V' = \operatorname{Div} V,$$

worin V die totale Geschwindigkeit ist, und ferner

$$\frac{d}{dt} \operatorname{Div} V' = \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V,$$

also endlich

$$\operatorname{Div} \frac{d}{dt} V' = \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V.$$

Es ergiebt sich also die Divergenz der Centralbeschleunigungen zu:

$$\operatorname{Div} \varphi = \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V,$$

worin:

$$\operatorname{Div} \frac{d}{dt} V = \frac{\partial}{\partial x} \frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{dw}{dt}$$

und

$$\frac{d}{dt} \operatorname{Div} V = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)$$

und wir erhalten endlich aus Gleichung (9) die gesuchte Differentialgleichung:

(10) $$\tfrac{1}{2} Q^2 + \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V = 0,$$

welche die allgemeinste Bedingung darstellt, dass ein Stoff an dem betrachteten Punkt in dem betrachteten Zeitelement sich wie ein starrer Körper bewegt.

Wir haben hiermit eine andere sehr anschauliche Form für die *Deformationsgeschwindigkeit D* gewonnen. Es ist

(11) $$D = \tfrac{1}{2} Q^2 + \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V - \frac{d}{dt} \operatorname{Div} V.$$

Dieser Wert wurde auf einem wesentlich anderen, ja geradezu entgegengesetzten Wege erhalten, wie der in Gleichung (6) angegebene Wert. Während wir in Abschnitt 3 von der Betrachtung einer allgemeinen Bewegungsform ausgegangen sind, die Deformationen abnehmen liessen und so die Bedingung erhalten haben, dass die Bewegungsform eben anfängt, eine einfache Rotation zu werden, haben wir in diesem Abschnitte mit der Betrachtung der reinen Rotation begonnen, die Deformationen zunehmen lassen und die Bedingung erhalten, unter welcher die Bewegungsform eben aufhört, eine Rotation zu sein.

Es ist selbstverständlich, dass diese beiden Werte (6) und (11) von D gleichzeitig Null sein müssen. Dass aber diese Werte auch für ***beliebig grosse Deformationen identisch*** sind, ist eine bemerkenswerte Thatsache, von deren Richtigkeit man sich leicht überzeugen kann, indem man in Gleichung (11) die totalen Aenderungen nach dem Euler'schen Satz:

$$\frac{d a}{d t} = \frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} + v \frac{\partial a}{\partial y} + w \frac{\partial a}{\partial z},$$

worin a eine beliebige Function von x, y, z und t ist, durch die partiellen Aenderungen ersetzt und berücksichtigt, dass

$$Q^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2.$$

Hält man damit zusammen, dass auch die Reibungswärme dieser Deformationsgeschwindigkeit D proportional ist, so wird man nicht zweifeln, dass letztere ein physikalisch wichtiger Scalar ist.

Derselbe geht in extremen Fällen einerseits in das Quadrat des Quirls der Geschwindigkeit, andererseits in die Divergenz der Beschleunigungen über. Diese beiden extremen Formen der Deformationsgeschwindigkeit sind aber an sich nicht invariante Werte, haben also keine physikalische Bedeutung, sondern ihre Summe erst ist invariant.

6. Nach Gleichung (7) und (11) ist die in einem Volumenelement $d\tau$ und in der Zeit dt entwickelte Reibungswärme dW (in mechanischem Maass) bestimmt durch:

$$(12) \qquad d W = 2 \mu \left(\frac{1}{2} Q^2 + \operatorname{Div} \frac{d}{d t} V - \frac{d}{d t} \operatorname{Div} V\right) d t \, d \tau.$$

Um die Wärmeproduction in dem Raume τ zu finden, wollen wir zunächst das Raumintegral betrachten:

$$\int_\tau \frac{d}{d t} \operatorname{Div} V d \tau = \int_\tau \frac{d \Theta}{d t} d \tau,$$

worin

$$\Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Aus der Continuitätsgleichung folgt:

$$-\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \varrho\,\Theta + u\frac{\partial \varrho}{\partial x} + v\frac{\partial \varrho}{\partial y} + w\frac{\partial \varrho}{\partial z},$$

worin ϱ die Dichte ist. Es ist also

$$\Theta = -\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dt} = +\frac{1}{\varDelta}\frac{d\varDelta}{dt},$$

worin $\varDelta$ das Volumen des auf seiner Bahn verfolgten Flüssigkeitsteilchens ist. Hieraus folgt:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{1}{\varDelta^2}\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)^2 + \frac{1}{\varDelta}\frac{d^2\varDelta}{dt^2} = -\Theta^2 + \frac{1}{\varDelta}\frac{d^2\varDelta}{dt^2}.$$

Erfassen wir einen bestimmten Augenblick, für welchen

$$d\tau = \varDelta$$

gesetzt werde, so ist

$$\frac{d\Theta}{dt}d\tau = -\Theta^2 d\tau + \frac{d^2\varDelta}{dt^2}$$

und

$$\int\limits_\tau \frac{d\Theta}{dt}d\tau = -\int\limits_\tau \Theta^2 d\tau + \sum_\tau \frac{d^2\varDelta}{dt^2}.$$

Es ist aber

$$\sum_\tau \frac{d^2\varDelta}{dt^2} = \frac{d^2}{dt^2}\sum_\tau \varDelta = \frac{d^2R}{dt^2},$$

worin R das ganze Volumen einer Flüssigkeitsmasse bezeichnet, welche in dem betrachteten Augenblick den Raum τ erfüllt, dessen Oberfläche ω feststehend gedacht wird, während R sich mit der Zeit ändert. Wir haben also

$$(13) \qquad \int\limits_\tau \frac{d\Theta}{dt}d\tau = -\int\limits_\tau \Theta^2 d\tau + \frac{d^2R}{dt^2}.$$

Es ist ferner praktisch, das Raumintegral über die Divergenz der totalen Beschleunigungen in das Oberflächenintegral

der totalen Beschleunigung $\Phi = dV/dt$ zu verwandeln. Sei ν die Normale der Oberfläche ω, so ist

$$(14) \qquad \int_\tau \operatorname{Div} \frac{d}{dt} V \, . \, d\tau = \int_\omega \Phi \cos(\Phi, \nu) \, d\omega.$$

Wir können nun die Gleichung (12) integriren und erhalten für die Reibungswärme W, welche pro Secunde in dem Raume τ entwickelt wird, welcher durch eine beliebige unveränderliche Oberfläche ω in der bewegten Flüssigkeit begrenzt wird, den Wert (in mechanischem Maass):

$$(15) \quad W = \mu \int_\tau (Q^2 + 2\,\Theta^2)\, d\tau + 2\,\mu \int_\omega \Phi \cos(\Phi, \nu)\, d\omega - 2\,\mu \frac{d^2 R}{d t^2}.$$

Diese Wärmewirkung wird also bestimmt durch das Raumintegral über das Quadrat des Quirls Q und das Quadrat der Divergenz Θ, ferner durch das Oberflächenintegral der totalen Beschleunigungen Φ und endlich durch die totale Beschleunigung, mit welcher sich das Volumen R der in dem gegebenen Augenblick in dem Raume τ enthaltenen Flüssigkeitsmasse ändert.

Bewegen sich z. B. starre Körper in der Flüssigkeit, so wird hierdurch ihr Volumen R nicht geändert und die Reibungswärme ist:

$$W = \mu \int (Q^2 + 2\,\Theta^2)\, d\tau + 2\,\mu \int_\omega \Phi \cos(\Phi, \nu)\, d\omega.$$

Das Oberflächenintegral ist hier sehr leicht anzugeben, weil die Beschleunigungen Φ hier ausschliesslich die Centripetalbeschleunigungen an der Oberfläche der rotirenden starren Körper sind, falls die Flüssigkeit an der Oberfläche dieser starren Körper haftet.

Sind alle Grenzflächen einer Flüssigkeit starr und haben dieselben nur translative, wenn auch beschleunigte Bewegungen, so ist die pro Secunde entwickelte Reibungswärme gleich

$$W = \mu \int_\tau (Q^2 + 2\,\Theta^2)\, d\tau.$$

Hat eine *incompressible* Flüssigkeit eine *Potential*strömung, so ist die Reibungswärme ausschliesslich durch das Oberflächenintegral der totalen Beschleunigungen bestimmt. Die Bedingung dafür, dass die Reibungswärme einer *incompressiblen* Flüssigkeit durch das Raumintegral über das Quadrat des Quirls bestimmt wird, ist, dass das über ihre sämtlichen Oberflächen erstreckte Integral der totalen Beschleunigungen Null ist.

Brünn, Februar 1902.

(Eingegangen 16. April 1902.)

3. *Ueber Ausstrahlung hochgespannter Wechselströme von hoher Frequenz aus Spitzen; von Arthur Möhlmann.*

(Nach seiner Inaugural-Dissertation für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

Herr Himstedt hat bei seinen Versuchen über hochgespannte Wechselströme von hoher Frequenz, sogenannten „Teslaströmen“[1]), festgestellt, dass ein Elektroskop sich in Luft immer positiv ladet, wenn es in passender Entfernung einem mit einer Spitze versehenen Pole einer Teslaspule gegenübersteht. (In anderen Gasen, z. B. in Wasserstoff, Leuchtgas, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, ist die Ladung negativ.) In einer weiteren Arbeit wurde sodann von demselben Verfasser gezeigt[2]), dass eine Scheibe durch die Ausstrahlung aus der Spitze eines Teslapoles in Luft entweder „positiv, gar nicht, oder negativ geladen wird, je nach der Entfernung zwischen Spitze und Scheibe“. Ein Commutiren des primären Stromes oder ein Vertauschen der Pole ist auf das Vorzeichen der Ladung ohne Einfluss. Nun unterscheiden sich diese Hochfrequenzströme von den Inductionsströmen, wie sie ein gewöhnliches Inductorium liefert, nur durch ihre höhere Spannung und Frequenz, und deshalb entsteht die Frage, deren Lösung in dieser Arbeit versucht werden soll, ob auch beim Arbeiten mit einem Inductorium, vorausgesetzt, dass die Wechselzahl und Spannung genügend hoch gewählt wird, nicht ähnliche Erscheinungen auftreten, wie sie bei den Teslaströmen stattfinden, und, wenn dieses der Fall ist, welchen Einfluss hierbei die Wechselzahl, welchen die Spannung ausübt.

I. Experimenteller Teil.

A. Sinoïdaler Wechselstrom.

Um für die positiven und negativen Stromimpulse möglichst gleiche Verhältnisse zu schaffen, wurde das Inductorium

---

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473. 1894.

2) F. Himstedt, l. c. 68. p. 298. 1899.

nicht mit unterbrochenem Gleichstrom gespeist, sondern mit Wechselstrom. Derselbe wurde erzeugt mittels einer Gleichstrom-Wechselstrommaschine des Ingenieurs Hummel, München, welche einen Strom von rein sinoïdalem Verlaufe lieferte. Es ist dieses eine gleiche Maschine, wie sie von Hrn. Ebert bei seinen Arbeiten über „elektrische Gasentladungen“ zuerst benutzt und dort auch genauer beschrieben wurde.[1]) Im übrigen war die Versuchsanordnung die folgende:

Wie aus der beifolgenden Schaltungsskizze (Fig. 1) ersichtlich, wurde die Gleichstrom-Wechselstrommaschine von einer

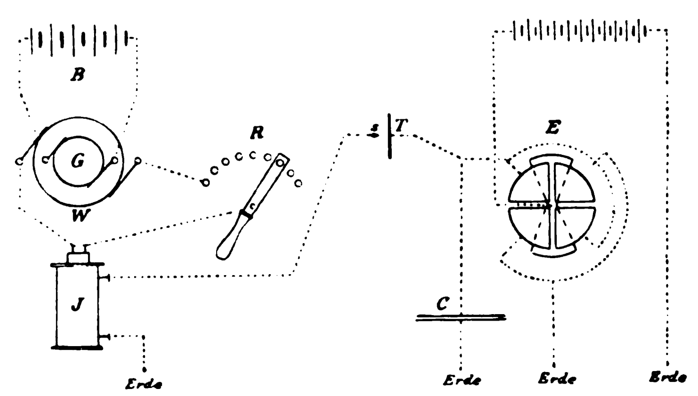


Fig. 1.

Accumulatorenbatterie *B* gespeist. Durch Variiren der Anzahl der Accumulatoren konnte die Touren- und demnach die Stromwechselzahl pro 1 Min. geändert werden. Der Wechselstrom dieser Maschine wurde dem Inductorium *J* zugeführt, jedoch konnte seine Spannung durch einen variablen, eingeschalteten Widerstand *R* ebenfalls nach Belieben geändert werden. Das Inductorium war ein solches von Dr. Levy, Berlin, und hatte 50 cm Schlagweite. Sein einer secundärer Pol war an Erde gelegt, während der andere zur Spitze *S* führte. Dieser stand die Auffangscheibe *T* in variablem Abstand gegenüber und war dieselbe einesteils mit der einen Belegung eines Glimmercondensators *C*, dann aber auch mit dem einen Quadrantenpaare eines empfindlichen Thomson'schen Elektrometers *E*

1) H. Ebert, Wied. Ann. **65**. p. 766. 1898.

verbunden. Die andere Belegung des Condensators, sowie das zweite Quadrantenpaar des Elektrometers waren an Erde gelegt. Die Ladung der Elektrometernadel geschah durch eine Batterie von 100 Stück Cu-, $MgSO_4$-, Zn-Elementen. Dieselbe konnte in fünf Unterabteilungen zu je 20 Elementen geschaltet werden, und liess sich somit die Ladung der Nadel nach Erfordernis variiren. Die benutzte Magnesiumsulfatlösung war eine 0,1 Normallösung und die Spannung jeder einzelnen Zelle betrug 1,08 Volt. Die Spitze *S* bestand aus einem feinen Platindraht (Wollastondraht) von 0,05 mm Durchmesser, welcher an seine Zuleitung, einen Kupferdraht von 0,08 mm Durchmesser, angelötet war. Dieser Platindraht mit der Zuleitung war in ein Glasrohr eingeschmolzen und sein hervorragendes Ende bis auf das Glasrohr abgefeilt. Man erhält hierdurch allerdings eigentlich eine strahlende kreisrunde Fläche; diese ist jedoch bei ihrem geringen Durchmesser von 0,05 mm praktisch als eine Spitze anzusehen und verhält sich bei den hohen Spannungen auch wie eine solche. Die Art dieser Herstellung bietet aber den grossen Vorteil, dass es dadurch möglich ist, zu jeder Zeit Spitzen von der gleichen Beschaffenheit zu erhalten, auch werden schädliche Seitenstrahlungen aus den Mantelflächen des Drahtes durch das Glasrohr völlig von der Scheibe ferngehalten. Um etwaige Beeinflussungen des Elektrometers oder directe Ausstrahlung auf die Scheibe zu verhüten, stand ersteres ca. 4 m, letztere ca. 2 m vom Inductorium und der Primärstromquelle entfernt, auch wurden Blechschirme, welche mit der Erde leitend verbunden waren, als Schutzwände zwischen ihnen aufgestellt. Als „Spannung“ wäre eigentlich das Potential der Spitze und nicht die Secundärspannung des Inductoriums zu setzen. Diese zwei Werte brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein, und sind es auch wohl in den seltensten Fällen. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung z. B. betrug die Zuleitung vom Inductorium bis zur Spitze, wie oben angeführt, mehr als 2 m. Wenn nun auch als Leitung ein Messingrohr von ca. 10 mm Durchmesser genommen wurde, so waren Verluste bei den hohen Spannungen, um welche es sich hier handelt, dennoch nicht zu vermeiden, wie dadurch bewiesen wurde, dass bei Annäherung der Hand schon in grösserem Abstande von der Leitung eine Aus-

strahlung deutlich wahrzunehmen war. Bei weiterer Annäherung der Hand an die Leitung oder auch an den Hartgummimantel des Inductoriums schossen aus den Fingerspitzen sogar intensive Strahlenbüschel von 10 bis 15 cm Länge hervor, ohne ein unangenehmes Gefühl zu verursachen. Sind nun aber die Bedingungen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen, wie in den folgenden, stets die gleichen, so stehen das Potential der Spitze und die secundäre Spannung des Inductoriums in einem constanten Verhältnis. Da es sich nun im Folgenden, zumal bei der Construction der Curven, nicht um die absoluten Werte, sondern nur um die relativen Grössen der Spannungen handelt, so kann, ohne einen Fehler zu begehen, statt des Potentials der strahlenden Spitze die Spannung am secundären Pole des Inductors gesetzt werden.

Diese Secundärspannungen wurden mit einem Elektrometer von Siemens & Halske bestimmt. Dieses Instrument, welches vorher auf die Richtigkeit seiner Angaben geprüft worden war, gestattete Spannungen bis zu 15000 Volt zu messen. Die höher gelegenen Werte wurden dann auf graphischem Wege festgestellt. Die Stromwechselzahlen betrugen bei der verwendeten Gleichstrom-Wechselstrommaschine das Vierfache ihrer Tourenzahlen, und letztere konnte man direct mit dem Tourenschlüssel bestimmen. Da das Inductorium, wie Versuche ergaben, völlig symmetrisch gebaut war, ferner der Primärstrom einer reinen Sinuscurve entsprach, so wurden also der Spitze in rascher Aufeinanderfolge abwechselnd gleich grosse positive und negative Stromimpulse zugeführt, denn die Unterschiede, welche ein Inductorium, das mit intermittirendem Gleichstrom gespeist wird, bezüglich der Stärke des Schliessungs- und Oeffnungsstromes zeigt, treten in diesem Falle nicht auf. Man sollte nun im allgemeinen annehmen, dass unter diesen Umständen die alternirenden positiven und negativen Ausstrahlungen der Spitze auf die Scheibe einander gegenseitig aufheben würden, und das Elektrometer keinen Ausschlag anzeigen könnte. Dieses ist jedoch, wie ein Versuch zeigt, nicht der Fall. Bei entsprechend grosser Nähe der Spitze zur Scheibe zeigt vielmehr das Elektrometer eine positive, bei grösserer Entfernung unter sonst gleichen Umständen eine negative Strahlung an. Dazwischen liegt ein Punkt, an dem

das Elektrometer gar keine Ladung anzeigt, nämlich der Umkehrpunkt im Vorzeichen der Strahlung. Eine Erklärung dieser Erscheinung soll später versucht werden. Ein Vertauschen der Secundärpole oder ein Commutiren des Primärstromes ist hier gerade, wie bei Teslaströmen, ohne Einfluss.[1])

„Es treten also hier thatsächlich genau die gleichen Erscheinungen auf, wie sie Herr Himstedt bei einem Teslapole beobachtete.“

Nach diesen Resultaten lag es nahe zu versuchen, ob es nicht auch möglich sei, mit einfacheren Hülfsmitteln, z. B. mit einem Elektroskop, eine Umkehr im Vorzeichen der Ausstrahlung festzustellen. In der That führten entsprechende Versuche zu denselben Ergebnissen.

Verbindet man nämlich die Scheibe mit einem Elektroskop und nähert dieselbe aus grösserer Entfernung der Spitze, so divergiren die Goldblättchen des Elektroskopes. Bei weiterer Annäherung der Scheibe an die Spitze nimmt die Divergenz der Goldblättchen zunächst zu, erreicht ein Maximum, um bei noch grösserer Annäherung der Scheibe wieder abzunehmen, sich einem Minimum zu nähern und dann wieder zu wachsen. Dass bei der ersten Annäherung der Scheibe zur Spitze eine Divergenz der Goldblättchen überhaupt stattfindet, deutet zunächst schon darauf hin, dass die alternirenden positiven und negativen Ladungen der Spitze sich in ihren Wirkungen auf die Scheibe nicht aufheben, dass vielmehr eine Ladung der Scheibe vorhanden bleibt. Eine genauere Untersuchung dieser Ladung am Elektroskop mit einer geriebenen Siegellackstange ergab dann, dass bei einer etwas grösseren Entfernung der Scheibe von der Spitze, wie sie dem Minimum des Ausschlages entsprach, die Strahlung der Spitze negativ, bei einer geringeren Entfernung aber positiv war. Hierzwischen und zwar beim Punkte des Minimums der Divergenz der Goldblättchen liegt der Umkehrpunkt im Vorzeichen der Strahlung.

Diese Umkehrpunkte liessen sich nun mit Hülfe des empfindlichen Elektrometers mit grosser Genauigkeit durch directe Ablesung leicht bestimmen. Dieselben wurden bei constanten Stromwechselzahlen beobachtet, und die gefundenen Werte

1) A. Möhlmann, Inaug.-Diss. p. 11 u. 12. 1901.

darauf derart in ein Coordinatensystem eingetragen, dass die secundären Spannungen auf der Ordinate, die Umkehrpunkte auf der Abscisse lagen. In der folgenden Tabelle sind die Ablesungen einer Versuchsreihe gegeben. Die Anzahl der Stromwechsel pro 1 Min. sei mit *n* bezeichnet, die Secundärspannung in Volt mit *v*, und der Abstand der Scheibe von der Spitze in Millimetern im Umkehrpunkt mit *u*.

Es wurde gefunden:

n	$v \cdot 10^{-3}$	*u*	*n*	$v \cdot 10^{-3}$	*u*
21 480	16,20	38,0	21 480	21,75	90,0
21 480	17,61	45,5	21 480	21,85	91,5
21 480	18,63	53,5	21 480	22,46	101,0
21 480	20,63	75,0	21 480	23,10	111,5
21,480	20,90	78,0			

Aus den Werten dieser Tabelle wurde nun die Curve Fig. 2, wie oben angegeben, construirt (Abscisse = *u*; Ordinate = *v*).

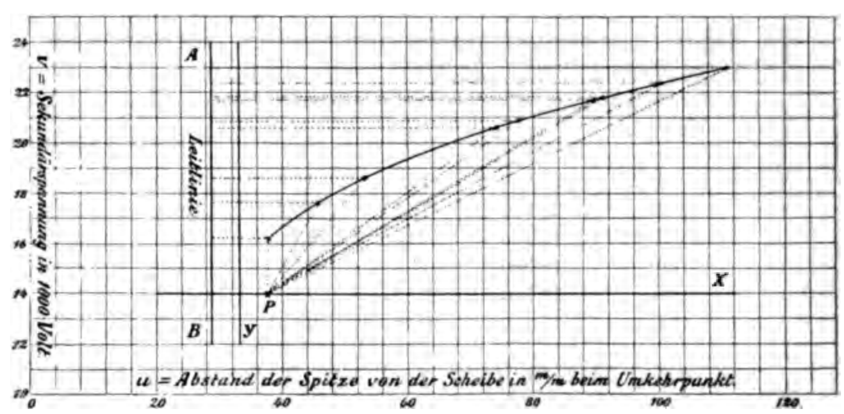


Fig. 2.

Durch eine weitere Untersuchung der Curve wurde festgestellt, dass dieselbe vom 2. Grade, und zwar eine Parabel ist, deren Coordinatensystem in Bezug auf das ursprüngliche, zu ihrer Construction benutzte parallel verschoben ist, wie es die *Y*- und *X*-Linien angeben. Eine Erklärung für diese Parallelverschiebung kann erst später gegeben werden, da die in Betracht kommenden Umstände, wie der Einfluss der Secundär-

spannung und Stromwechselzahl, sowie die Form der Spitze noch vorher untersucht werden müssen.

Die Formel der Parabel in Bezug auf das ursprüngliche Coordinatensystem lautet:

$$(y - a)^2 = 2p(x - b).$$

p ist der Parameter der Parabel in Bezug auf das neue System, a und b entsprechen der Parallelverschiebung. In dem vorliegenden Beispiel ist nun einzusetzen: $a = 14{,}0$; $b = 33{,}4$; $p = 0{,}53125$. Uebrigens ist aus der beigegebenen Zeichnung ohne weiteres ersichtlich, dass es sich hier um eine Parabel handelt. Wählt man die Linie AB zur Leitlinie und den Punkt P zum Brennpunkt, so ist die bekannte Bedingung für eine Parabel erfüllt, dass der Abstand eines jeden Punktes der Curve von der Leitlinie gleich seinem Abstand vom Brennpunkt ist. Die Abstände der beobachteten Curvenpunkte sind in der Zeichnung angegeben. Eine grössere Anzahl weiterer Versuche bestätigte überdies, dass die auf die oben angegebene Weise erhaltenen Curven stets Parabeln sind[1]) und mögen in der folgenden Tabelle die in die Curvenformel einzusetzenden Werte für n, a, b und p gegeben sein.

Versuch	n	a	b	p
I	21 200	14,2	36,8	0,8375
II	20 200	13,6	32,6	1,075
III	19 200	13,3	35,4	1,0
IV	18 000	11,5	27,3	1,25
V	16 800	12,55	29,0	0,925
VI	15 400	10,95	22,45	0,975

Es wäre jetzt vielleicht noch von Interesse zu fragen, ob es nicht möglich ist, bei passend gewählter Frequenz und genügend hohen Spannungen in jeder Entfernung der Scheibe von der Spitze in Luft nur positive Ausstrahlung zu erhalten, bei welchen also der Umkehrpunkt im Unendlichen liegen würde. Giebt es nun für eine bestimmte Stromwechselzahl n eine solche Spannung, dass diese Forderung erfüllt ist, so muss sich die Curve asymptotisch einer zur Abscisse parallelen

1) A. Möhlmann, l. c. p. 17 u. 18.

Geraden nähern. Diese Gerade schneidet die Ordinate in einem bestimmten Punkte. Das heisst aber nichts anderes, als dass bei einem Umkehrpunkt in der Entfernung Unendlich diejenige Secundärspannung, welche durch den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate gegeben ist, genügen würde, um eine positive Ausstrahlung bei der gegebenen Stromwechselzahl stets zu erhalten. Diese Secundärspannung würde also für die betreffende Stromwechselzahl die Minimalspannung darstellen, welche erforderlich ist, um in jedem Abstand der Scheibe von der Spitze von Null bis Unendlich nur positive Ausstrahlung zu erzielen. Auf dieselbe Weise könnten dann auch für andere Stromwechselzahlen die dazu gehörigen Minimalspannungen bestimmt werden. Da die Curven aber Parabeln sind, schneiden die Asymptoten die Ordinatenaxe erst im Unendlichen. Hieraus geht hervor, dass bei jeder praktisch erreichbaren Spannunng stets eine Umkehr der positiven Ausstrahlung zur negativen vorhanden ist.

Es kommt jetzt noch in Betracht, welchen Einfluss auf die Polarität der Ausstrahlung die Stromwechselzahl hat. Man lässt also die secundäre Spannung constant, ändert nur die Stromwechselzahl und bestimmt die Umkehrpunkte der positiven Strahlung in die negative. Entsprechende Versuche ergaben die Werte der folgenden Tabelle.[1])

Secundäre Spannung v = 16680 Volt.

n	u
15 400	39,5
16 800	38,2
18 000	37,8
19 200	41,1
20 200	37,0
21 200	40,5
Im Mittel	**39,0**

Wie oben bedeutet hier wieder n die Stromwechselzahl pro 1 Min., u den Abstand des Umkehrpunktes in Millimetern.

1) A. Möhlmann, l. c. p. 20 u. 21.

Wenn man von kleinen Abweichungen, welche auf Beobachtungsfehlern beruhen können, absieht, wird man bemerken, dass bei constanter, secundärer Spannung der Umkehrpunkt auch ein constanter ist (in diesem Beispiel im Mittel ungefähr = 39 mm), wenn auch die Stromwechselzahl variirt. Hieraus folgt aber, dass sämtliche analoge Curven (vgl. Tabelle p. 774), welche für verschiedene Stromwechselzahlen auf der Ordinate die Secundärspannungen, auf der Abscisse die Lage des Umkehrpunktes tragen, und von welchen Curven (Parabeln) eine in Fig. 2 als Beispiel gegeben ist, miteinander identisch sind. Dass dieses der Fall ist, ergiebt sich auch daraus, dass der Parameter p für alle Curvenformeln der gleiche ist, wie die Tabelle auf p. 774 annähernd zeigt. Es giebt also nur eine einzige derartige Curve, jedoch ist dieselbe nur für die gerade vorliegenden Versuchsbedingungen gültig.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich mithin der Schluss ziehen:

1. Die Umkehrpunkte sind unabhängig von der Stromwechselzahl und ihre Lage hängt nur von der secundären Spannung bez. von dem Potential der Spitze ab.

2. Je höher die secundäre Spannung bez. das Potential der Spitze ist, desto weiter ist der Umkehrpunkt von der Spitze entfernt.

Aus dieser letzten Bemerkung unter 2. folgt aber umgekehrt wieder, dass: „je kleiner die secundäre Spannung bez. das Potential der Spitze ist, desto geringer die Entfernung des Umkehrpunktes von der Spitze wird“.

In dieser Beziehung ist also ein principieller Unterschied zwischen Teslaströmen und sinoïdalen Wechselströmen eines Inductoriums nicht vorhanden, einerlei, ob die letzteren Wechselströme hochgespannte sind oder nicht. Eine andere Frage ist es aber, ob für niedrig gespannte Wechselströme sich diese Verhältnisse durch das Experiment werden nachweisen lassen. Die richtige Einstellung der Scheibe wird immer schwierig sein, da für die Punkte, auf welche es ankommt, nämlich erstens derjenige, bei welchem ein Ueberspringen von Funken stattfindet, zweitens der Umkehrpunkt, und bei noch weiterem Abstande drittens derjenige Punkt, bei welchem überhaupt keine Strahlung mehr zu beobachten ist,

unter diesen Umständen sehr nahe bei einander liegen. Immerhin ist es aber gelungen, auch bei sehr niedriger, nicht besonders gemessener Secundärspannung und einem Abstand der Spitze von der Scheibe von weniger als 0,5 mm noch schwache negative Ausstrahlung und bei weiterer Annäherung, noch ehe ein Ueberspringen von Funken stattfand, positive Strahlung sicher festzustellen.

B. Intermittirender Gleichstrom.

Für die jetzt folgenden Versuche wurde intermittirender Gleichstrom als primärer Strom für das Inductorium angewendet. Statt des bisher benutzten grossen Inductoriums wurde ein kleines, ebenfalls von Dr. Levy, Berlin gebautes von 18 cm Schlagweite verwendet. Als Interruptor diente ein Turbinenunterbrecher mit Petroleumfüllung derselben Firma, dessen Anzahl Zähne, sowie Tourenzahlen variabel waren, um die Stromwechselzahl verändern zu können. Die Zähne wurden so bemessen, dass die Dauer eines Stromschlusses stets gleich derjenigen einer Stromöffnung war. Bei dieser Erzeugungsart des secundären Stromes ist nun der stärkere Oeffnungsstrom wohl vom schwächeren Schliessungsimpuls zu unterscheiden. Die Stromrichtung wurde zunächst derart gewählt, dass an der strahlenden Spitze der Oeffnungsstrom positiv war, der Schliessungsstrom also negativ. Trotzdem also die Intensität des positiven Stromimpulses überwog, war der Ausschlag des Elektrometers bei entsprechender Entfernung der Scheibe von der Spitze negativ, bei geringerem Abstand erst wurde er positiv. Hierzwischen ist ein Umkehrpunkt gut zu beobachten. In der folgenden Tabelle finden sich diese Umkehrpunkte für eine Stromwechselzahl von 7000 pro 1 Min. und für variabele Spannungen zusammengestellt. Es sei jedoch bemerkt, dass statt der secundären Spannungen hier die Anzahl der Accumulatoren, welche den primären Gleichstrom lieferten, gesetzt ist. Da für constante Stromwechselzahlen die secundäre Spannung nur eine Function der primären ist, und diese von der Anzahl der Accumulatoren abhängt, so ist diese Vereinfachung gestattet. Da sich ferner nun nicht immer mit genau derselben Stromwechselzahl (in dem unten gegebenen Beispiel ist $n = 7000$ pro 1 Min.) beobachten liess, so sind die Umkehr-

punkte aus den beobachteten für die erforderliche Stromwechselzahl auf graphischem Wege bestimmt worden. Es bedeutet wieder analog, wie bisher: n die Stromwechselzahl pro 1 Min., v die Anzahl der Accumulatoren, u den Abstand der Scheibe von der Spitze in Millimetern beim Umkehrpunkt. Es fand sich:

$n = 7000.$

v	u
1	16,0
2	28,0
3	50,0
4	82,5
5	124,0

Trägt man nun, wie bisher, die gefundenen Werte in ein Coordinatensystem ein, v als Ordinate, u als Abscisse, so erhält man die Curve Fig. 3. Diese Curve erweist sich gleich-

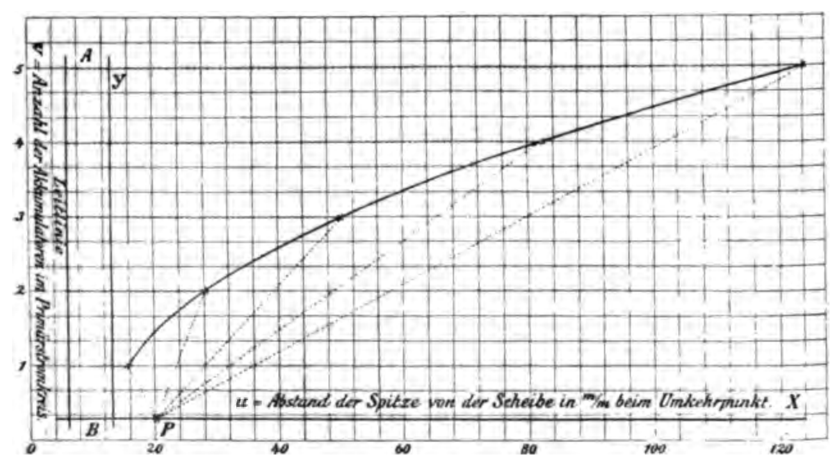


Fig. 3.

falls als eine Parabel mit parallel verschobenem Coordinatensystem. Hier lauten die Werte der Formel:

$$(y - a)^2 = 2p(x - b)$$

in Bezug auf das ursprüngliche Coordinatensystem

$$a = 0{,}28; \quad b = 13{,}2; \quad p = 0{,}1.$$

Auch mit diesem intermittirenden Gleichstrom wurden noch mehrere Versuche, bei welchen die Anzahl der Stromunterbrechungen variirte, angestellt.[1]) Die Curven, welche aus den gewonnenen Resultaten erhalten wurden, waren auch hier stets Parabeln.

Es erübrigt noch zu untersuchen, ob nicht auch bei negativem Oeffnungsfunken ein positiver Ausschlag des Elektrometers, welcher natürlich vom positiven Schliessungsstrom herrühren müsste, zu erreichen sei. Mit dem bisher verwendeten Turbinenunterbrecher liess sich bei negativem Oeffnungsstromstoss kein positiver Ausschlag des Elektrometers erzielen[2]), wohl gelang dieses aber mit einem Stimmgabelunterbrecher. Ueber das Verhältnis der Dauer des Stromschlusses zur Stromöffnung lässt sich hier natürlich nichts Bestimmtes aussagen, doch war die Zeit der Strahlung bei den unten folgenden Beobachtungen stets die gleiche, ebenso die Anzahl der zur Erzeugung des Primärstromes benutzten Accumulatoren.

Abstand der Scheibe von der Spitze in mm	Ausschlag in Scalenteilen		Abstand der Scheibe von der Spitze in mm	Ausschlag in Scalenteilen	
	bei negativem Oeffnungsstrom	bei positivem Oeffnungsstrom		bei negativem Oeffnungsstrom	bei positivem Oeffnungsstrom
100	− 1,2	nichts	20	− 17,0	+ 67,5
70	− 3,1	− 0,2	19	− 3,0	Funken
45	− 13,0	− 3,0	18	+ 7,0	„
40	− 19,0	− 3,5	17	+ 17,5	„
35	− 26,0	− 3,0	16	+ 54,0	„
25	− 31,5	+ 7,0	15	+ 98,0	„

Diese Versuchsreihe ist deshalb besonders interessant, weil sie zeigt, dass auch, wenn der Primärstrom intermittirender Gleichstrom ist, die Unterschiede zwischen Oeffnungs- und Schliessungsstromimpuls also voll zur Geltung kommen, es erreicht werden kann, dass innerhalb eines gewissen Ab-

1) A. Möhlmann, l. c. p. 24—27.
2) A. Möhlmann, l. c. p. 28.

standes der Scheibe von der Spitze die Ausstrahlung stets positiv ist, selbst wenn die Pole des Inductors vertauscht werden. Nur positive Ausstrahlung für jeden Abstand ist aber hier auch nicht zu erreichen, ebensowenig wie dieses der Fall ist, wenn der Primärstrom rein sinoïdaler Wechselstrom ist, denn, wie oben gezeigt, ist auch hier stets eine Umkehr zur negativen Seite vorhanden.

II. Erklärung der Erscheinungen.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen mögen jetzt die folgenden Beobachtungen dienen.

Bei den zuerst beschriebenen Versuchen mit der Gleichstrom-Wechselstrommaschine bestanden, wie schon betont, völlig symmetrische Verhältnisse. Wie gleichfalls erwähnt, müssten sich daher die Impulse der negativen und der positiven Stromstösse eigentlich aufheben, und das Elektrometer dürfte keinen Ausschlag anzeigen. Dieses ist aber, wie gezeigt, nicht der Fall. Der Ausschlag des Elektrometers ist bei grösserer Nähe der Scheibe zur Spitze anfänglich positiv, bei entsprechend grösserer Entfernung wird er aber negativ.

Die Gründe hierfür können nun mannigfacher Art sein.

Zuerst kann auch hier ein Minimumpotential, wie bei statischer Elektricität, eine Rolle spielen, indem dasselbe für die positive und negative Elektricität verschieden ist. Ferner wird das Streuungsverhältnis beider Elektricitäten in Betracht kommen und weiter die Geschwindigkeit, mit der die positiv bez. negativ geladenen Ionen von der Spitze aus in den Raum hinauswandern. Eine nicht unbedeutende Rolle spielt auch, wie unten gezeigt werden soll, die Form der Spitze selbst.

Ueber das Minimumpotential konnten keine genauen Versuche angestellt werden, da die Strahlungen beider Elektricitäten sich nicht getrennt auffangen liessen. Weil sich nun aber die Ausstrahlung beider im Dunkeln sehr in ihrer Form unterscheiden — die positive giebt ein deutliches, verästeltes Strahlenbüschel, die negative ist durch das bekannte Glimmlicht ausgezeichnet —, so lässt sich ihr jeweiliges Vorhandensein, wenn auch gerade nicht das Ueberwiegen der einen oder anderen Elektricität, stets mit Sicherheit feststellen. Es zeigte sich nun, dass, wenn eine Scheibe einer strahlenden Spitze

aus grosser Entfernung allmählich genähert wurde, zuerst das negative Glimmlicht auftrat. Der Ausschlag des Elektrometers war, wenn auch nur sehr gering, ebenfalls ein negativer. Bei weiterer Annäherung wuchs der negative Ausschlag, bis sich zuerst nur hin und wieder, gleichzeitig mit dem negativen Glimmlicht, vereinzelte positive Strahlen an der Spitze zeigten. Der negative Ausschlag des Elektrometers nahm dann anfänglich zwar noch zu, wenn auch in einem etwas langsameren Verhältnis als vorher, bei weiterer Annäherung der Scheibe zur Spitze, wobei sich die positiven Strahlen mehrten, wurde jedoch der negative Ausschlag nach Erreichung eines Maximums geringer, und sank schliesslich bis auf Null herab. Es war jetzt diejenige Entfernung der Scheibe von der Spitze erreicht, welche in den obigen Ausführungen als Umkehrpunkt bezeichnet wurde. Von jetzt ab wurde der Ausschlag des Elektrometers ein rasch wachsend positiver. Inzwischen hatten sich neben dem noch stets vorhandenen Glimmlicht die bisher nur vereinzelt auftretenden positiven Strahlen zum vollkommenen Büschel ausgebildet, das bei weiterer Annäherung immer intensiver wurde, bis schliesslich ein Punkt erreicht wurde, an dem ein Ueberspringen von Funken stattfand. Aus diesen Beobachtungen scheint also mit grosser Sicherheit hervorzugehen, dass die negative Elektricität bei gleichem Potential eine grössere Luftstrecke durch Strahlung zu überbrücken vermag als die positive, oder man wird auch sagen können, dass sie ein geringeres Minimumpotential besitzt, als die positive. Es stimmt dieses vollkommen mit den Beobachtungen überein, welche Hr. Sieveking und Hr. Tamm in Bezug auf statische Elektricität im hiesigen Institut gemacht haben.[1][2]

Diese Thatsache des verschieden grossen Minimumpotentials der zwei Elektricitäten lässt es begreiflich erscheinen, warum bei grossem Abstand der Spitze von der Scheibe die Ausstrahlung negativ ist. Dagegen genügt sie nicht, die Umkehr im Vorzeichen der ausgestrahlten Elektricität zu erklären, vielmehr sollte man erwarten, dass in jedem Abstand der

---

1) H. Sieveking, Inaug.-Diss. p. 20 u. 39. 1899; F. Tamm, Inaug.-Diss. p. 10. 1901.

2) Einen weiteren Beweis vgl. A. Möhlmann, l. c. p. 33 u. 34.

Scheibe von der Spitze erstere mehr negative als positive Elektricität erhielte. Dieses ist aber, wie die Versuche lehren, nicht der Fall. Ein Grund ist bei den Arbeiten mit Wechselstrom in der Versuchsanordnung, in welcher völlige Symmetrie herrscht, nicht zu finden, es bleibt nur übrig, denselben in den Verhältnissen der zu überbrückenden Luft sowie möglichenfalls in der strahlenden Spitze zu suchen. Nun hat Hr. Himstedt schon früher nachgewiesen[1]), dass Luft, vorausgesetzt, dass das Minimumpotential überschritten ist, die positive Ausstrahlung aus einem Teslapole im Gegensatz zur negativen begünstigt, und würde diese Thatsache die beobachtete positive Strahlung bei grosser Annäherung erklären können.

Ferner ist das Streuungsverhältnis beider Elektricitäten in Luft in Betracht zu ziehen. Es ist schon früher gezeigt, dass der Streuungskegel der positiven Elektricität kleiner ist, als derjenige der negativen. Bei grösserer Annäherung der Scheibe zur Spitze könnte nun leicht der Fall eintreten, dass wohl die ganze positive Ausstrahlung der Spitze die Scheibe trifft, während von der negativen Ausstrahlung nur ein Teil auf dieselbe gelangt, da der andere Teil infolge des grösseren Oeffnungswinkels des Streuungskegels an der Scheibe vorbei in den Raum wandert. Daher muss bei grösserer Nähe der Scheibe zur Spitze die Menge der positiven Elektricität überwiegen.

Nicht ohne Einfluss dürfte auch die verschiedene Geschwindigkeit sein, mit welcher die positiven und negativen Ionen von der Spitze aus fortgeschleudert werden. Diese Geschwindigkeit ist in Luft für die negativen Ionen eine grössere, als für die positiven.[2]) Daher wäre der Fall leicht denkbar, dass bei grösseren Abständen der Scheibe von der Spitze eine Neutralisation der positiven Elektricität mit der umgebenden Luft eintritt, während die mit weit grösserer Geschwindigkeit fortgeschleuderten negativen Ionen, noch ehe eine völlige Neutralisation stattfinden kann, zur Scheibe gelangen. Aus diesem Grunde muss also bei grösserer Entfernung der Scheibe von der Spitze negative Elektricität überwiegen.

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473. 1894; 68. p. 301. 1899.

2) A. P. Chattock, W. E. Walker u. E. H. Dixon, Phil. Mag. (1) 1. p. 82. 1901.

[redacted]

Ein anderer Umstand, welcher von grösstem Einfluss auf die Polarität der Ausstrahlung ist, ist die Form der Spitze selbst. Um diesen letzteren Einfluss genauer zu studiren, wurden die folgenden Versuche angestellt. Als strahlende Spitze wurden Drähte von Platin, Messing und Kupfer von einem Durchmesser von 0,1—4,0 mm benutzt. Die Enden der Drähte wurden möglichst halbkugelförmig gefeilt, geschliffen und sorgfältig polirt. Die Strahlung war stets, wie sowohl der Ausschlag des Elektrometers, als auch das Glimmlicht zeigte, eine negative. Eine positive Ausstrahlung konnte nicht beobachtet werden, da bei grösserer Annäherung der Scheibe an die Spitze sofort ein Ueberspringen von Funken stattfand. Hierauf wurde ein Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser, welcher abgebogen war und deshalb eine rauhe Oberfläche zeigte, als strahlende Spitze benutzt. Die Endfläche des Drahtes wurde nicht gefeilt und polirt, sondern blieb rauh. Bei der Strahlung zeigte sich in geeignetem Abstand der Scheibe von der Spitze ein sehr starkes positives Büschel. Das Elektrometer bestätigte dann ebenfalls den positiven Charakter der Strahlung. Der einzige Unterschied dieses Drahtes mit dem vorher benutzten war nur die Form der Spitze. Die Dicke des Drahtes kann hier keine entscheidende Rolle spielen, da bei den ersten Versuchen, bei welchen nur negative Ausstrahlung erhalten wurde, Drähte von kleinerem und auch von grösserem Durchmesser als 0,8 mm benutzt wurden; ja selbst der gleiche Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser, aber mit polirtem Ende, wurde als Spitze verwendet. Es wurden nun die zuerst benutzten, verschiedenen Drähte, welche bei glattgefeilter, polirter Kuppe negative Ausstrahlung zeigten, mit einer Feile aufgerauht. Die Strahlung bestand darnach aus einem mehr oder minder starken, positiven Büschel. Hieraus ergiebt sich, dass die rauhe Oberfläche die positive Strahlung, entgegengesetzt zur glatten Oberfläche, begünstigt und zwar bei allen verwendeten Metallen. Eine solche rauhe Oberfläche stellt aber nur eine Menge feiner Spitzen dar, und demnach sind diese es, welche für die positive Ausstrahlung günstig sind. Man sieht also, dass die Form der Spitze von grösstem Einfluss auf das Vorzeichen der Strahlung ist.

Ein weiterer Versuch, welcher gleichzeitig erklärt, warum

es erforderlich ist, die ausstrahlenden Drähte in ein Glasrohr einzuschmelzen und bis auf das Glas abzufeilen, war der folgende. Es wurden zwei Untersuchungen mit dem dünnsten Platindraht (Wollastondraht) angestellt. Beidemal waren die Drähte zum Schutz gegen äussere Beschädigungen in eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre gelegt. Das erste Mal war jedoch die Spitze der Glasröhre offen und der Platindraht stand ca. 2 mm aus der Röhre hervor. Das zweite Mal aber war die Röhre, wie oben beschrieben, abgeschmolzen und abgefeilt. Den Primärstrom lieferte die Hummel'sche Gleichstrom-Wechselstrommaschine. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren die folgenden, unter sonst gleichen Bedingungen.

Abstand der Scheibe von der Spitze in mm beim Umkehrpunkt	
offene Glasröhre	geschlossene Glasröhre
18,0 mm	29,5 mm

Hiernach scheint die geschlossene Glasröhre für die positive Ausstrahlung günstiger zu sein.

Für diese Erscheinung kann man sich die folgende Erklärung machen. Der strahlende Teil des Drahtes ist eben nicht nur die äusserste Spitze allein, sondern seine ganze Oberfläche (mit dem in Betracht kommenden Teile des Kupferdrahtes, an welchen bei diesen Versuchen der Wollaston-Platindraht angelötet war). Abgesehen von der Spitze sind nun die übrigen Oberflächenteile als glatte, abgerundete anzusehen. Diese strahlen aber, wie oben gezeigt, vorzugsweise negative Elektricität aus. Wird aber den negativ geladenen Ionen, welche ihre Ladung an den Mantelflächen des Drahtes erhalten haben, nun der freie Weg zur Scheibe durch Zuschmelzen des Glasrohres abgeschnitten, so muss der Einfluss der hauptsächlich positiv ausstrahlenden Spitze, von welcher die positiv geladenen Ionen ungehindert zur Scheibe gelangen können, natürlich bedeutend zunehmen, und demzufolge wird der Umkehrpunkt von der positiven zur negativen Strahlung in einen weiteren Abstand gerückt.

Am Anfang dieser Abhandlung ist bemerkt, dass die Erklärung der Parallelverschiebung des Coordinatensystems der Curven (Parabeln), von denen Figg. 2 und 3 je ein Beispiel giebt,

für später vorbehalten bleiben müsse, bis die hierzu notwendigen Unterlagen, nämlich der Einfluss, welchen die Stromwechselzahl, die Secundärspannung sowie die Form der Spitze auf die Polarität der Ausstrahlung ausüben, besprochen sei. Es möge deshalb jetzt, nachdem diese Verhältnisse klargelegt sind, jene Erklärung hier nachgeholt werden.

Diese Parallelverschiebung des Coordinatensystems ist nicht nur bei den gerade angeführten Beispielen, sondern bei allen ähnlichen Curven der Fall. Es wäre ja eigentlich zu erwarten, dass der Scheitel der Parabel mit dem Anfangspunkt des ursprünglichen Coordinatensystems zusammenfallen müsste, weil anzunehmen ist, dass erst dann, wenn die secundäre Spannung Null ist, der Umkehrpunkt ebenfalls im Abstand Null der Scheibe von der Spitze liegt. Dass die Parabel von ihrem Scheitelpunkte ab im Sinne des unteren Zweiges fortschreiten würde, ist widersinnig, weil dann mit abnehmender secundärer Spannung der Abstand des Umkehrpunktes wieder grösser werden und, wie aus der Zeichnung hervorgeht, sogar bei der secundären Spannung Null einen endlichen, positiven Wert annehmen müsste. Es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als die Curve wirklich erst beim Scheitelpunkte der Parabel anfangen zu lassen. Wenn dieses aber der Fall ist, so fragt es sich, was eintreten würde — natürlich immer bei constanter Stromwechselzahl —, wenn die secundäre Spannung noch weiter herabgehen und sich schliesslich Null nähern würde. Gestattet das Potential für den negativen und für den positiven Stromimpuls überhaupt noch eine alternirende Ausstrahlung aus der Spitze, so geht aus der Curve hervor, dass dennoch kein Umkehrpunkt zu beobachten sein wird. Die negative Ausstrahlung überwiegt also von diesem Punkte ab stets die positive. Es hat dieses wahrscheinlich darin seinen Grund, dass für diese niedrigen Spannungen, um welche es sich hier handelt, die sonst der positiven Ausstrahlung günstige Spitze nicht mehr genügend als eine solche zu wirken vermag, sondern sich schon mehr wie eine Fläche, die es ja thatsächlich auch ist, verhält. Abgesehen von dem Teil, der innerhalb der Windungen des Inductoriums seinen Ausgleich findet, sind an den Versuchsapparaten, Zuleitungen etc. genügend feinere Spitzen vorhanden, durch welche die positive Elektricität,

welche, wie gezeigt, gerade die Spitzen bevorzugt, ausstrahlen kann. Der geringere Teil wird nur auf die Scheibe ausstrahlen, sodass die negative Ausstrahlung überwiegen muss, und daher eine Umkehr ins Positive nicht mehr erfolgt. Bei steigender Spannung aber wächst auch die auf die Scheibe ausgestrahlte Menge positiver Elektricität und von einem bestimmten Punkte, dem Umkehrpunkte im Scheitelpunkte der Parabel, ab überwiegt sie die negative Strahlung. Auf diese Weise würde sich also eine Verschiebung des Anfangspunktes in der Richtung der Abscissenaxe erklären. Bedenkt man aber, dass das Ueberwiegen der positiven Elektricität und damit das Einsetzen des Umkehrpunktes bei constanten Stromwechselzahlen in engem Zusammenhange mit der secundären Spannung steht, wie oben dargelegt, so erklärt sich auch die Verschiebung des Anfangspunktes der Curve in der Richtung der Ordinate und somit die Parallelverschiebung überhaupt.

Die Untersuchungen haben demnach ergeben:

1. Zwischen den Ausstrahlungen einer mit einem Teslapole verbundenen Spitze und einer solchen, welche mit dem Secundärpole eines Inductoriums, das mit sinoïdalem Wechselstrome oder intermittirendem Gleichstrome gespeist wird, besteht principiell kein Unterschied. Bei entsprechend grosser Nähe der Scheibe zur strahlenden Spitze wird erstere in Luft immer positiv geladen, bei weiterer Entfernung negativ. Dazwischen liegt der Umkehrpunkt im Vorzeichen der Ladung, bei welchem die Scheibe überhaupt nicht geladen wird.

2. Die Lage des Umkehrpunktes ist nur abhängig von dem Potential der Spitze und nicht von der Anzahl der Stromwechsel in der Zeiteinheit. Je höher das Spitzenpotential ist, desto weiter liegt der Umkehrpunkt von der Scheibe entfernt.

Der Grund, weshalb bei Inductionsströmen früher niemals Umkehrpunkte im Vorzeichen der Strahlung beobachtet worden sind, mag einesteils darin liegen, dass man dieselben nicht gesucht oder auch nicht in den Entfernungen der Scheibe von der Spitze, in welchen sie unter den jeweils vorhandenen Versuchsbedingungen lagen, vermutet hat.

Freiburg i/B., April 1901.

(Eingegangen 16. April 1902.)

[redacted]

4. *Unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten;* *von C. Christiansen.*

(Von dem Verfasser übersetzt aus „Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger“ Nr. 6. 1901.)

§ 1. Einleitung.

Bei einer Untersuchung über den Einfluss der Polarisation auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Berührung mit Elektrolyten bemerkte ich, dass der elektrische Strom unter gewissen Umständen sich als unabhängig von der elektromotorischen Kraft erwies. Es schien mir wohl wert zu sein, diese auffallende Abweichung von dem Ohm'schen Gesetz genauer zu untersuchen, und dadurch erstand die vorliegende Arbeit. Um das Verständnis zu erleichtern, werde ich schon jetzt die Hauptresultate der Untersuchung mitteilen.

Man löse 1 g Mercuronitrat $HgNO_3$ in 1000 ccm $^1/_1$-normaler Salpetersäure. Als Elektroden verwenden wir zwei Quecksilberoberflächen. Ohne Mercuronitrat würden dann nach Le Blanc[1]) elektromotorische Kräfte unter 1,69 Volt keinen Strom geben. Ist folglich (Fig. 1) OV die elektromotorische Kraft, i die Stromstärke, würde diese durch OPA dargestellt sein, wo PA eine annähernd gerade Linie ist, $OP = 1{,}69$ Volt. Ist nun aber Mercuronitrat in der Lösung, dann kann es depolarisirend wirken und die Polarisation kann fast völlig verschwinden; die Stromstärke wird dann durch die Gerade OC dargestellt. Wird im ersten Falle Wasserstoff an der Kathode ausgeschieden, so wird im letzten Falle Quecksilber ausgeschieden. Wir haben hier einen Fall von den von Freudenberg[2]) untersuchten Scheidungen der Metalle durch Elektrolyse mittels verschiedenen elektromotorischen Kräften.

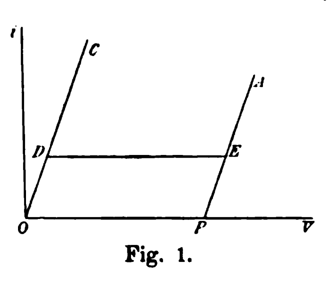


Fig. 1.

1) M. Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 315. 1891.
2) Freudenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 95. 1893.

Hierin ist nun nichts Auffallendes. Was mich aber verwunderte, war, dass ich bisweilen bei elektromotorischen Kräften zwischen O und 1,7 Volt einen fast constanten Strom erhielt, welcher in Fig. 1 durch DE angedeutet ist. Ich werde ihn den unipolaren Strom nennen und bezeichne ihn mit u.

Der unipolare Strom entsteht in folgender Weise. Wir nehmen eine schwache elektromotorische Kraft, z. B. die eines Daniell'schen Elementes und erhalten damit die Stromstärke D (Fig. 1). Nach einiger Zeit bemerken wir dann, dass die Stromstärke geringer wird, zuerst sinkt sie langsam, dann geschwinder und geht dann mit einem Male auf einen sehr geringen Wert u hinab. Wir erklären es folgender Weise. Anfangs ist die Depolarisation durch das Quecksilbersalz fast vollkommen, nach und nach wird doch eine geringe Wasserstoffmenge an der Kathode ausgeschieden, dadurch wird die gesamte elektromotorische Kraft herabgesetzt, und die Stromstärke verringert sich. Nennen wir die elektromotorische Kraft der Wasserstoffpolarisation p, die des Elementes V, so haben wir dann

$$V - p = r u.$$

Lassen wir V wachsen, dann steigt auch p, die Differenz muss aber annähernd constant bleiben, weil u, wie die Versuche lehren, nur wenig steigt. Wasserstoffausscheidung findet nun nicht mehr statt, der Wasserstoff reducirt sogleich das Mercuronitrat zu Salpetersäure.

Die folgenden Versuche zeigen nun mit grösserer oder kleinerer Genauigkeit, dass die Stromstärke u unabhängig ist: 1. von der elektromotorischen Kraft, 2. von dem Widerstand, 3. von der Grösse der Oberfläche der Anode, 4. von der Concentration der Salpetersäure; dagegen ist sie proportional: 1. der Grösse der Oberfläche der Kathode, 2. der Concentration des Mercuronitrats.

Ist M das Gewicht des in einem Liter enthaltenen Mercuronitrats und S die Oberfläche der Kathode, so haben wir somit

$$u = C M S,$$

C ist eine Constante.

Dieses Gesetz kann in folgender Weise abgeleitet werden. Der Wert von u ist hauptsächlich durch die Vorgänge an

der Kathode bestimmt. Die Menge des an der Kathode entwickelten Wasserstoffs ist der Stromstärke u proportional, sie sei Au. In derselben Zeit muss eine äquivalente Menge Mercuronitrat der Kathode zugeführt werden; es muss dies durch Diffusion geschehen und diese Menge können wir deshalb gleich BMS setzen. Wir haben somit

$$Au = BMS$$

und kommen dadurch zu dem obigen Ausdruck für u. Es ist hier angenommen, dass B unabhängig von der Concentration der Salpetersäure ist, was sich später als richtig zeigen wird.

Die wesentlichsten Eigenschaften des unipolaren Stromes können in der folgenden Weise demonstrirt werden. Als Stromquelle benutzen wir ein Daniell'sches Element und verbinden dessen Pole durch 1. einen Deprez-d'Arsonval'schen Ampèremeter von Siemens (Widerstand 100 Ohm, $1^0 = 0{,}0001$ Ampère); 2. einen Rheostat, 3. eine elektrolytische Zelle mit zwei Elektroden E_1 und E_2, gebildet von runden Quecksilberoberflächen, deren Diameter bez. 11 und 4,5 mm gross sind; als Elektrolyt verwenden wir eine Lösung von 10 g Mercuronitrat in 1000 ccm $^1/_1$-normaler Salpetersäure. Der Widerstand der Zelle betrug etwa 20 Ohm.

Ohne Widerstand im Rheostaten war der Strom zuerst etwa 0,0090 Amp., gleichgültig ob E_1 oder E_2 Kathode war. Ist die kleine Quecksilberoberfläche E_2 Kathode, dann nimmt die Stromstärke zuerst langsam, dann geschwind ab und ward nach Verlauf von $^1/_2$—1 Minute 0,0003 Amp. Man konnte nun den Widerstand auf mehr als 1000 Ohm steigern, die Stromstärke blieb dieselbe. Ist dagegen die grosse Oberfläche E_1 Kathode, dann hält die Stromstärke sich mehr als 10 Min. constant, gleich 0,0090 Amp.; zuletzt sinkt sie doch und nimmt den Wert von etwa 0,0021 Amp. an. *Vergrössern* wir mittels des Rheostaten den Widerstand mit z. B. 20 Ohm, dann *steigt* die Stromstärke zuerst, vielleicht zu 0,0030 Amp., sinkt aber sogleich wieder zu 0,0021 Amp. Durch die plötzliche Vergrösserung des Widerstandes verringert sich nämlich die Wasserstoffentwickelung und damit auch die Polarisation, wodurch die Stromstärke grösser werden kann. Grössere Aenderungen des Widerstandes sind ohne Einfluss, solange

die durch den gesamten Widerstand bedingte Stromstärke nicht unter die Stärke des unipolaren Stromes sinkt.

Noch sei folgendes bemerkt. Solange der durch das Ohm'sche Gesetz bedingte Strom i fliesst, finden gewaltsame Strömungen an der Oberfläche der Kathode statt. Wahrscheinlich wird sie an einzelnen Orten durch Wasserstoff polarisirt, indem also an verschiedenen Orten der Oberfläche verschiedene Oberflächenspannungen herrschen, müssen lebhafte Bewegungen entstehen. In dem Augenblicke, da die Stromstärke sinkt und den unipolaren Wert u annimmt, wird plötzlich alles ruhig; ist die Oberfläche der Kathode beweglich, sieht man sie zugleich sinken.

Der Uebergang von gewöhnlicher zu unipolarer Leitung findet um so geschwinder statt, je ärmer die Lösung an Mercuronitrat ist.

Wir fanden oben:

Oberfläche der Kathode $\frac{\pi}{4} \times 1{,}1^2 \;= 0{,}95\ \text{cm}^2,\ u = 0{,}0021$ Amp.

„ „ „ $\frac{\pi}{4} \times 0{,}45^2 = 0{,}17\ \text{cm}^2,\ u = 0{,}0003$ Amp.

Die Stromstärke ist annähernd der Oberfläche der Kathode proportional. Wir haben folglich

$$u = 0{,}0002 \times S\,.\,M\ \text{Amp.},$$

wenn S die Oberfläche der Kathode in cm^2, M das Gewicht Mercuronitrat im Liter bedeutet.

Ich werde nun einige Versuche mitteilen, durch welche ich diese Ströme genauer untersucht habe.

§ 2. Versuche mit Salpetersäure.

In einem Glasbehälter A (Fig. 2) sind zwei oben erweiterte Glasröhren $B\,B$ eingesetzt, mit dem sicheren Diameter 1 cm oben. Sie enthalten reines Quecksilber. A enthält 100 ccm verdünnte Salpetersäure. Drei Accumulatoren senden ihre Ströme durch Ostwald's Messbrücke mit Zusatzwiderstand. Von der Messbrücke geht ein Zweigstrom durch einen Milliampèremeter von Siemens & Halske, dessen Angaben controlirt wurden. Die Potentialdifferenz zwischen α und β wurde mittels eines Thomson'schen Elektrometers gemessen; der Ausschlag für

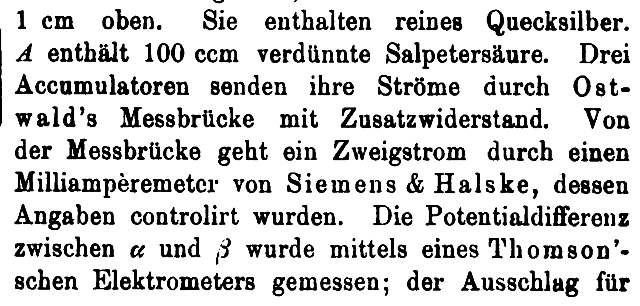


Fig. 2.

ein Latimer-Clarkelement betrug 25 mm. Die beiderseitigen Ausschläge wurden gemessen.

Zuerst wurden Salpetersäurelösungen verschiedener Concentration untersucht; sie gaben die in der Tab. I verzeichneten Resultate.

Tabelle I.

$^1/_{100}$ HNO_3		$^1/_{10}$ HNO_3		$^1/_1$ HNO_3	
Milliamp.	Volt	Milliamp.	Volt	Milliamp.	Volt
0,01	0,591	0,01	0,234	0,02	0,592
0,01	1,181	0,04	1,182	0,05	1,175
0,13	1,742	0,35	1,680	0,72	1,561
0,82	2,095	1,60	1,829	2,21	1,623
1,65	2,396	3,00	1,911	3,77	1,651
2,48	2,721	4,64	1,983	5,57	1,676
3,65	3,036	6,75	2,062	7,96	1,702
5,00	3,449	9,88	2,167	11,66	1,716

Diese Resultate sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Der Strom ist sehr klein, solange die elektromotorische Kraft

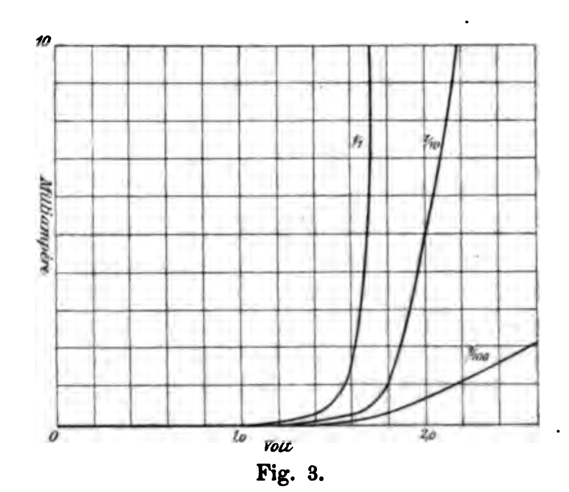


Fig. 3.

unter 1 Volt liegt; von da ab wächst sie aber verhältnismässig schnell. Ich werde mich aber hierbei nicht länger aufhalten,

da Untersuchungen über diese Verhältnisse von älterer Zeit vorliegen, unter anderem von F. Exner.[1])

§ 3. Versuche mit Mercuronitrat in Salpetersäure.

In normaler Salpetersäure wurden verschiedene Mengen reines Mercuronitrat (*M*) gelöst.

Tabelle II.

1 g *M* in 1000 ccm		2 g *M* in 1000 ccm		2 g *M* in 1000 ccm		4 g *M* in 1000 ccm		8 g *M* in 1000 ccm	
Milli amp.	Volt	Milli-amp.	Volt	Milli-amp.	Volt	Milli-amp.	Volt	Milli-amp.	Volt
0,20	0,037	2,86	0,053	0,38	0,527	5,50	0,057	3,00	0,029
0,18	0,103	4,32	0,066	0,40	1,089	6,70	0,072	4,45	0,034
0,11	0,180	5,50	0,080	0,88	1,528	7,80	0,083	5,60	0,046
0,12	0,283	6,68	0,104	2,30	1,597	9,10	0,097	6,85	0,054
0,11	0,336	3,84	1,638	3,85	1,630	5,00	1,614	8,32	0,066
0,12	0,392	5,61	1,664	5,62	1,651	13,7	0,094	10,27	0,083
0,11	0,452	7,98	1,680	11,68	1,709	18,3	0,132	13,06	0,112
0,11	0,575	11,65	1,720	17,80	1,752	17,8	1,716	18,2	0,166
0,16	1,144	17,8	1,750	34,6	1,877	34,8	1,807	50,8	0,223
0,78	1,559	34,8	1,872	62,0	2,029	—	—	27,2	0,132
2,22	1,628	62,6	2,031	113,6	2,282	—	—	50,8	0,332
5,54	1,682	115,2	2,293	—	—	—	—	34,5	1,859
7,93	1,702	—	—	—	—	—	—	63,4	1,973
11,61	1,728	—	—	—	—	—	—	50,8	0,223

Bei 1 g Mercuronitrat in 1000 ccm verdünnter Salpetersäure hält die Stromstärke sich annähernd constant, gleich 0,11 Milliamp., solange die elektromotorische Kraft unter 1 Volt liegt. Dieser Strom ist durch die Anwesenheit von Mercuronitrat bedingt; bei grösseren elektromotorischen Kräften übt das Mercuronitrat dagegen fast keine Wirkung aus; die Lösung verhält sich wie reine Salpetersäure. Der Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Stromstärke ist in der Fig. 4 dargestellt. Die mit 0 bezeichnete Curve gilt für

1) F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

$^1/_1$-normale Salpetersäure (Tab. I), die mit 1, 2, 4, 8 bezeichneten geben die Resultate der entsprechenden Columnen der Tab. II

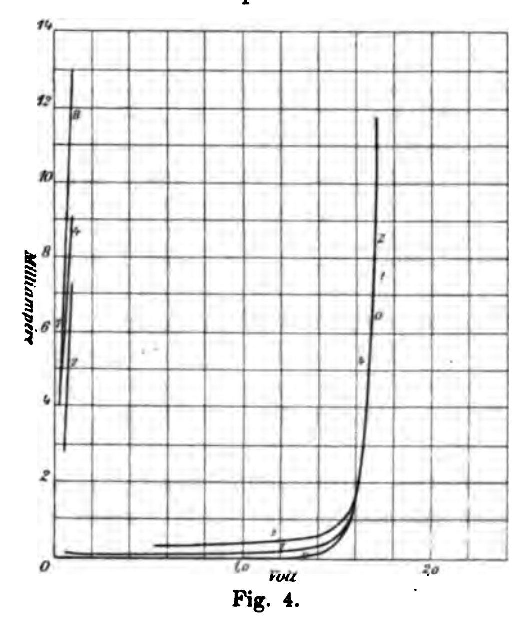


Fig. 4.

wieder. Die Curven 2 und 4 bestehen aus zwei getrennten Teilen, die den Strömen *OC* und *DEA* der schematischen Fig. 1 entsprechen.

§ 4. Die Unipolarität.

In den vorhergehenden Versuchen bestanden die Elektroden aus zwei gleichgrossen Quecksilberoberflächen; die Stromstärke ist dann unabhängig von der Richtung des Stromes. Mit zwei ungleichgrossen Elektroden ist dies für kleine elektromotorische Kräfte nicht mehr der Fall. *A*, *B*, *C* sind drei Glasröhren, 6 mm innerer Diameter, die in der Fig. 5 angedeuteten Weise in einem weiteren Rohre befestigt sind. Diese Röhren sind mit Quecksilber gefüllt und von einer Lösung von 2 g Mercuronitrat in 1000 ccm $^1/_1$ Salpetersäure umgeben.

Fig. 5.

In den ersten Versuchen war *C* Kathode, *A*, *B* oder beide zugleich Anode. *V* ist die elektromotorische Kraft; unter *A*,

$A+B$ und B stehen die Ausschläge des Galvanometers, die Einheit der Ausschläge entspricht $0{,}7 \times 10^{-6}$ Amp.

Tabelle III.

V	A	$A+B$	B	A	$A+B$	B	$A+B$	A
0,40 Volt	194	172	172	169	166	164	166	170
0,60 „	210	185	184	180	177	175	178	180
0,80 „	245	200	201	199	191	193	191	195
1,00 „	240	220	212	210	208	210	208	210

Mit Ausnahme der ersten Versuchsreihe, in welcher das Gleichgewicht zwischen Quecksilber und Lösung noch nicht hergestellt war, ist die Stromstärke offenbar ganz unabhängig von der Grösse der Oberfläche des als Anode angewendeten Quecksilbers.

In der zweiten Versuchsreihe war C Anode, A, B, oder beide zugleich Kathode. Ich erhielt dann die folgenden Resultate.

Tabelle IV.

V	A	$A+B$	B	$A+B$	A	$A+B$	B
0,40 Volt	137	283	145	278	126	273	142
0,60 „	144	310	156	306	140	298	155
0,80 „	150	320	161	310	146	308	160
1,00 „	149	328	168	320	150	311	153

Die Grösse der Kathode ist von entscheidendem Einfluss auf die Stromstärke. Ist $A+B$ Kathode, dann ist der Strom u etwa gleich der Summe u' von den mit A oder B als Kathode erhaltenen Strömen. Die Differenz $u - u'$ ist im Mittel

$V =$	0,40	0,60	0,80	1,00 Volt
$u - u' =$	4	8	5	7

etwa 2 Proc. der gemessenen Grösse.

In den folgenden Versuchen wurden statt A (Fig. 5) das 12 mm weite Rohr A' und statt B das 1,2 mm weite Rohr B' gesetzt. Die Resultate sind in Tab. V und VI enthalten.

Tabelle V.

C Kathode, *A'* oder *B'* Anode.

V	*A'*	*B'*
0,40 Volt	125	124
0,60 „	142	140
0,81 „	162	170
1,00 „	170	170

Tabelle VI.

C Anode, *A'* oder *B'* Kathode.

V	*A'*	*B'*	*B'*	*A'*
0,40 Volt	370	11	9	390
0,60 „	390	11	8	400
0,81 „	410	8	10	370
1,00 „	450	7	9	370

Die Unipolarität tritt in Tab. VI sehr deutlich hervor; dass die Stromstärke hier nicht dem Querschnitt des Rohres proportional ist, liegt wohl an der starken Krümmung der Oberfläche in dem engen Rohre.

§ 5. Einfluss der Concentration des Mercuronitrats.

Es wurde in der Einleitung bemerkt, dass die Stromstärke der Concentration des Mercuronitrats annähernd proportional ist. Es wird dies durch die folgenden Versuche bewiesen. Ich bildete drei Lösungen von Mercuronitrat in $^2/_1$-normaler Salpetersäure; sie enthielten bez. 1, 2, 4 g Mercuronitrat pro Liter Lösung. Indem ich nun als Shunt des Galvanometers Widerstände von bez. 4, 2, 1 Ohm verwendete, sollten demnach die Ausschläge gleich ausfallen.

Es war dies, wie die folgende Tab. VII zeigt, auch wenigstens annähernd der Fall.

Tabelle VII.

Shunt	Volt	1,32	1,20	1,00	0,80	0,60	0,40
4	1 g Salz im Liter	270	145	115	108	100	94
2	2 g „ „ „	180	188	120	118	115	108
1	4 g „ „ „	155	131	123	123	103	—

Eine ähnliche Versuchsreihe ist in Tab. VIII wiedergegeben; sie wird nun ohne weiteres verständlich sein.

Tabelle VIII.

Shunt	Volt	1,31	1,21	1,01	0,81	0,61	0,40
4	$^1/_1$ HNO_3	75	34	23	21	21	14
4	$^1/_2$ g Salz im Liter	81	60	49	48	47	35
4	1 g „ „ „	122	112	103	97	92	86
2	2 g „ „ „	133	119	113	113	110	106
1	4 g „ „ „	139	133	132	131	—	—

Nach diesen Versuchen ist es klar, dass die Proportionalität zwischen Stromstärke und Concentration nur als eine sehr rohe Annäherung zu betrachten ist.

§ 6. Einfluss der Concentration der Salpetersäure.

Vergleichen wir die Resultate der in Tab. VII und VIII mitgeteilten Versuche und erinnern wir, dass in der erstgenannten Tabelle mit $^2/_1$-normal, in der zweiten mit $^1/_1$-normal Lösungen gearbeitet wurde, dann wird es klar, dass die Concentration der Salpetersäure nur von ganz untergeordneter Bedeutung sein kann. Dasselbe geht aus der Tab. IX hervor, die die Resultate von Versuchen über Lösungen von 1 g Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure verschiedener Concentration wiedergiebt.

Tabelle IX.

1 g Mercuronitrat in 1000 ccm verdünnter Salpetersäure.

Volt	1,32	1,25	1,20	1,00	0,80	0,61	0,40
HNO_3 $^1/_1$-normal	229	191	187	174	182	171	160
HNO_3 $^1/_2$- „	—	220	198	180	179	176	162
HNO_3 $^1/_4$- „	207	190	176	165	161	155	139
HNO_3 $^1/_8$- „	226	210	210	185	180	—	—
HNO_3 $^1/_{16}$- „	203	198	200	172	—	—	—

§ 7. Erschütterungen.

Wenn beide Elektroden aus mit Quecksilber gefüllten Röhren bestehen, bemerkt man leicht, dass der unipolare Strom unverändert bleibt, wenn die Anode erschüttert wird, z. B.

wenn man sie mit einer Glasstange berührt; dagegen wird der Strom viel stärker, wenn die Kathode erschüttert wird. Die Wirkung ist am stärksten, wenn das Rohr ganz mit Quecksilber gefüllt ist. Nennen wir den Abstand zwischen dem oberen Ende des Rohres und der Quecksilberoberfläche a, so fand ich z. B. mit einem 6 cm weiten Rohre die folgenden Resultate. In Ruhe war für $a = 0$ cm der Ausschlag 110, durch Erschütterung stieg er zu 500. $a = 1$ cm gab denselben Ausschlag in Ruhe, bei Erschütterung dagegen 200; wenn die Ruhe wieder eingetreten war, ward der Ausschlag zuerst 90, dann 97. Für $a = 2$ cm stieg der Ausschlag zu 130, um in der Ruhe zu 107 herabzusinken. Mit $a = 3$ cm war fast keine Wirkung der Erschütterungen wahrzunehmen. Es ist demnach leicht verständlich, dass es recht schwierig ist, genaue Resultate zu erhalten, wenn man mit unipolaren Strömen arbeitet.

Die Erklärung dieser Wirkungen ist leicht zu finden. Die Depolarisation des Quecksilbers hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Quecksilbersalz zur Kathode diffundirt; diese Bewegung wird aber durch Erschütterungen erleichtert. Davon folgt auch, dass Erschütterungen der Anode ohne Einfluss sind. Aehnliche Resultate wurden von Vorsselmann de Heer[1]) und H. v. Helmholtz[2]) bei ihren Versuchen über die Polarisation von Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Zuletzt bemerke ich noch, dass Lösungen von Mercuroacetat in Essigsäure sich in ähnlicher Weise wie die hier beschriebenen Mercuronitratlösungen verhalten.

Kopenhagen, im April 1902.

1) V. de Heer, Pogg. Ann. 49. p. 109. 1840.
2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

(Eingegangen 1. Mai 1902.)

5. *Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte; von A. Einstein.*

§ 1. Eine hypothetische Erweiterung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie kann auf solche physikalische Systeme Anwendung finden, die im stande sind, mit beliebiger Annäherung umkehrbare Kreisprocesse zu durchlaufen. Gemäss der Herleitung dieses Satzes aus der Unmöglichkeit der Verwandlung latenter Wärme in mechanische Energie, ist hierbei notwendige Voraussetzung, dass jene Processe realisirbar seien. Bei einer wichtigen Anwendung der mechanischen Wärmetheorie ist es aber zweifelhaft, ob dieses Postulat erfüllt ist, nämlich bei der Vermischung zweier oder mehrerer Gase mit Hülfe von semipermeabeln Wänden. Auf der Voraussetzung der Realisirbarkeit dieses Vorganges basirt die thermodynamische Theorie der Dissociation der Gase und die Theorie der verdünnten Lösungen.

Die einzuführende Voraussetzung ist bekanntlich folgende: Zu je zwei Gasen A und B sind zwei Scheidewände herstellbar, sodass die eine durchlässig für A, nicht aber für B, die andere durchlässig für B, nicht aber für A ist. Besteht die Mischung aus mehreren Componenten, so gestaltet sich diese Voraussetzung noch complicirter und unwahrscheinlicher. Da nun die Erfahrung die Resultate der Theorie vollständig bestätigt hat, trotzdem wir mit Processen operirt haben, deren Realisirbarkeit wohl bezweifelt werden kann, so erhebt sich die Frage, ob nicht vielleicht der zweite Hauptsatz auf ideale Processe gewisser Art angewendet werden kann, ohne dass man mit der Erfahrung in Widerspruch gerät.

In diesem Sinne können wir auf Grund der gewonnenen Erfahrung jedenfalls den Satz aussprechen: Man bleibt im Einklang mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Haupt-

satz auf physikalische Gemische ausdehnt, deren einzelne Componenten durch in gewissen Flächen wirkende conservative Kräfte auf gewisse Teilräume beschränkt werden. Diesen Satz verallgemeinern wir hypothetisch zu folgendem:

Man bleibt im Einklange mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Hauptsatz auf physikalische Gemische anwendet, auf deren einzelne Componenten beliebige conservative Kräfte wirken.

Auf diese Hypothese werden wir uns im Folgenden stets stützen, auch wo es nicht absolut notwendig erscheint.

§ 2. Ueber die Abhängigkeit der elektrischen Potentialdifferenz einer vollkommen dissociirten Salzlösung und einer aus dem Lösungsmetall bestehenden Elektrode, von der Concentration der Lösung und vom hydrostatischen Druck.

In einem cylindrischen Gefässe, dessen Axe zusammenfalle mit der z-Axe eines cartesischen Coordinatensystems befinde sich ein vollkommen dissociirtes Salz in Lösung. $\nu\, d\,o$ sei die Anzahl der Grammmolecüle des Salzes, welche sich im Volumenelemente $d\,o$ gelöst finden, $\nu_m\, d\,o$ die Anzahl der Metallionen, $\nu_s\, d\,o$ die Anzahl der Säureionen daselbst, wobei ν_m und ν_s ganzzahlige Vielfache von ν sind, sodass die Gleichungen bestehen:

$$\nu_m = n_m \,.\, \nu\,,$$

$$\nu_s = n_s \,.\, \nu.$$

Ferner sei $n\,.\,\nu.E.d\,o$ die Grösse der gesamten positiven elektrischen Ionenladung in $d\,o$, also auch, bis auf unendlich Kleines, die Grösse der negativen. n ist dabei die Summe der Wertigkeiten der Metallionen des Molecüls, E die Elektricitätsmenge, welche zur elektrolytischen Ausscheidung eines Grammmolecüles eines einwertigen Ions erforderlich ist.

Diese Gleichungen gelten jedenfalls, da die Anzahl der überzähligen Ionen einer Gattung zu vernachlässigen sein wird.

Wir wollen ferner annehmen, dass auf die Metall- bez. Säureionen eine äussere conservative Kraft wirke, deren Potential pro Ion die Grösse P_m bez. P_s besitze. Wir vernachlässigen ferner die Veränderlichkeit der Dichte des Lösungsmittels mit dem Druck und der Dichte des gelösten Salzes, und nehmen

an, dass auf die Teile des Lösungsmittels ebenfalls eine conservative Kraft wirke, deren Potential pro Grammäquivalent des Lösungsmittels die Grösse P_0 besitze, wobei $\nu_0\, d o$ Grammmolecüle des Lösungsmittels in $d o$ vorhanden seien.

Alle die Kräftefunctionen seien lediglich von der z-Coordinate abhängig, und das System befinde sich im elektrischen, thermischen und mechanischen Gleichgewicht. Es werden dann die Grössen: Concentration ν, das elektrische Potential π, osmotische Drucke der beiden Ionengattungen p_m und p_s, hydrostatischer Druck p_0 nur Functionen von z sein.

Es müssen nun an jeder Stelle des Elektrolyten die beiden Elektronengattungen für sich im Gleichgewicht sein, was durch die Gleichungen ausgedrückt wird:

$$-\frac{d p_m}{d z} \cdot \frac{1}{\nu} - n_m \frac{d P_m}{d z} - n E \frac{d \pi}{d z} = 0,$$

$$-\frac{d p_s}{d z} \cdot \frac{1}{\nu} - n_s \frac{d P_s}{d z} + n E \frac{d \pi}{d z} = 0,$$

dabei ist:

$$p_m = \nu \,.\, n_m \,.\, R\, T,$$

$$p_s = \nu \,.\, n_s \,.\, R\, T,$$

wo R eine für alle Ionenarten gemeinsame Constante ist. Die Gleichungen nehmen also die Form an:

$$(1) \quad \begin{cases} n_m R\, T \frac{d \lg \nu}{d z} + n_m \frac{d P_m}{d z} + n E \frac{d \pi}{d z} = 0, \\ n_s\, R\, T \frac{d \lg \nu}{d z} + n_s \frac{d P_s}{d z} - n E \frac{d \pi}{d z} = 0, \end{cases}$$

Sind P_m und P_s für alle z, sowie ν und π für ein bestimmtes z bekannt, so liefern die Gleichungen (1) ν und π als Functionen von z. Auch ergäbe die Bedingung, dass sich die Lösung als Ganzes im Gleichgewicht befindet, eine Gleichung zur Bestimmung des hydrostatischen Druckes p_0, die nicht angeschrieben zu werden braucht. Wir bemerken nur, dass $d p_0$ von $d \nu$ und $d \pi$ deshalb unabhängig ist, weil es uns freisteht, beliebige conservative Kräfte anzunehmen, welche auf die Molecüle des Lösungsmittels wirken.

Wir denken uns nun in $z = z_1$ und $z = z_2$ Elektroden in die Lösung eingeführt, welche aus dem Lösungsmetalle bestehen, und nur einen verschwindend kleinen Teil des Querschnittes des cylindrischen Gefässes ausfüllen sollen. Lösung

und Elektroden zusammen bilden ein physikalisches System, welches wir folgenden umkehrbaren isothermischen Kreisprocess ausführen lassen:

1. Teilprocess: Wir lassen die Elektricitätsmenge $n\,E$ *unendlich langsam* durch die Lösung passiren, indem wir die in $z = z_1$ bez. $z = z_2$ befindliche Elektrode als Anode bez. Kathode verwenden.

2. Teilprocess: Wir bewegen die hierbei elektrolytisch von z_1 nach z_2 bewegte Metallmenge mechanisch in der Lösung unendlich langsam wieder von z_2 nach z_1.

Man ersieht zunächst, dass der Process strenge umkehrbar ist, da alle Vorgänge unendlich langsam vor sich gehend gedacht werden, derselbe also aus (idealen) Gleichgewichtszuständen zusammengesetzt ist. Der zweite Hauptsatz verlangt für einen solchen Process, dass die Summe der dem System während des Kreisprocesses zugeführten Wärmemengen verschwinde. Der erste Hauptsatz verlangt in Verbindung mit dem zweiten, dass die Summe der übrigen Energien, welche dem System während des Kreisprocesses zugeführt werden, verschwinde.

Während des ersten Teilprocesses wird die elektrische Arbeitsmenge zugeführt:

$$- n\,E(\Pi_2 - \Pi_1),$$

wobei Π_2 und Π_1 die elektrischen Potentiale der Elektroden bedeuten.

Während des zweiten Teilprocesses wird:

$$\int_{z_2}^{z_1} K\,d\,z$$

zugeführt, wobei K die in der positiven z-Richtung wirkende Kraft bedeutet, welche notwendig ist, um die zu bewegenden n_m Metallionen, welche sich jetzt im metallischen Zustande befinden, an der beliebigen Stelle z in Ruhe zu erhalten. Für K gilt, wie leicht ersichtlich die Gleichung:

$$K - n_m \frac{d\,P_m}{d\,z} - n_m\,v_m \frac{d\,p_0}{d\,z} = 0.$$

Dabei bedeutet v_m das Volumen eines Metallions im metallischen Zustande. Jene Arbeit erhält also den Wert:

$$\int\limits_{z_2}^{z_1} K \, . \, d z = - \int\limits_{z_1}^{z_2} \left(n_m \frac{d P_m}{d z} + n_m v_m \frac{d p_o}{d z} \right) d z$$

$$= - n_m \left[(P_{m_2} - P_{m_1}) + v_m (p_{o_2} - p_{o_1}) \right],$$

wobei der zweite Index die Coordinate der Elektrode bezeichnet.

Wir erhalten also die Gleichung:

$$(2) \qquad n \, . \, E \, . \, (\Pi_2 - \Pi_1) = - n_m (P_{m_2} - P_{m_1}) - n_m v_m (p_{o_2} - p_{o_1}).$$

Bezeichnet man mit π_1 und π_2 die elektrischen Potentiale, welche in den Elektrodenquerschnitten im Innern der Lösung herrschen, so erhält man durch Integration aus der ersten Gleichung (1):

$$- n \, . \, E (\pi_2 - \pi_1) = n_m \left[P_{m_2} - P_{m_1} \right] + n_m R \, T \log \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right),$$

wobei sich ν_1 und ν_2 wieder auf die Elektrodenquerschnitte beziehen. Durch Addition dieser Gleichungen erhält man:

$$(3) \quad \begin{cases} (\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\varDelta \Pi)_2 - (\varDelta \Pi)_1 \\ \qquad = \frac{n_m R \, T}{n \, E} \log \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) - \frac{n_m v_m}{n \, E} (p_{o_2} - p_{o_1}). \end{cases}$$

Da die ν und p_0 vollständig unabhängig voneinander sind, so enthält diese Gleichung die Abhängigkeit der Potentialdifferenz $\varDelta \Pi$ zwischen Metall und Lösung von Concentration und hydrostatischem Druck. Es ist zu bemerken, dass die angenommenen Kräfte im Resultat nicht mehr vorkommen. Kämen sie vor, so wäre die § 1 aufgestellte Hypothese ad absurdum geführt. Die gefundene Gleichung lässt sich in zwei zerlegen, nämlich:

$$(4) \quad \begin{cases} (\varDelta \Pi)_2 - (\varDelta \Pi)_1 = \frac{n_m}{n} \frac{R \, T}{E} \log \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \text{ bei const. Druck,} \\ (\varDelta \Pi)_\pi - (\varDelta \Pi)_1 = - \frac{n_m}{n} \frac{v_m}{E} (p_{o_2} - p_{o_1}) \text{ bei const. Concentration.} \end{cases}$$

Man hätte die Endformel (3) auch erhalten, ohne die in § 1 vorgeschlagene Hypothese, wenn man die äusseren Kräfte mit der Erdschwere identificirt hätte. Dann wären aber ν und p_0 nicht unabhängig voneinander und eine Zerlegung in die Gleichungen (4) wäre nicht erlaubt.

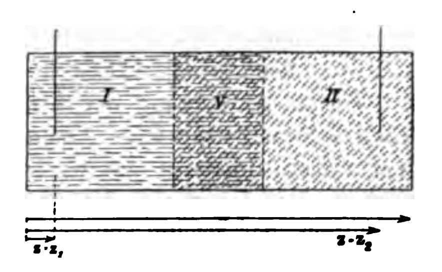
Es soll noch kurz erwähnt werden, dass die Nernst'sche Theorie der elektrischen Kräfte im Innern dissociirter Elektro-

[redacted]

lyte in Verbindung mit der ersten der Gleichungen (4) die elektromotorische Kraft des Concentrationselementes zu berechnen gestattet. Man gelangt so zu einem bereits mehrfach geprüften Resultat, welches bis jetzt aus speciellen Annahmen hergeleitet wurde.

§ 3. Ueber die Abhängigkeit der Grösse $\Delta \Pi$ von der Natur der Säure.

Wir betrachten folgenden idealen Gleichgewichtszustand: Sei wieder ein cylindrisches Gefäss vorhanden. In den Teilen *I* und *II* mögen sich vollständig dissociirte Salzlösungen befinden mit identischem Metallion (gleiches Metall und gleiche elektrische Ladung), aber verschiedenem Säureion. Zwischen den beiden befinde sich der Verbindungsraum *V*, in welchem beide Salze gelöst vorkommen. In *V* mögen auf die Säureionen Kräfte wirken, deren Potentiale $P_s^{(1)}$ und $P_s^{(2)}$ nur von z abhängen, welche Kräfte bewirken sollen, dass nur unendlich wenig Säureionen erster Art in *II*, zweiter Art in *I* gelangen. Ausserdem seien $P_s^{(1)}$ und $P_s^{(2)}$ so gewählt, dass die Concentration der Metallionen in den beiden Teilen *I* und *II* die gleiche sei. Ebenso sei $p_{o_1} = p_{o_2}$.



Es seien $\nu_m^{(1)}$ Metallionen in der Volumeneinheit, welche der ersten, $\nu_m^{(2)}$, welche der zweiten Satzart entsprechen, dann ist:

$$\text{(1)} \qquad \nu_{m_1}^{(1)} = \nu_{m_2}^{(2)}, \quad \nu_{s_1}^{(2)} = 0, \quad \nu_{s_2}^{(1)} = 0,$$

wobei die unteren Indices die Zugehörigkeit zu Raum *I* bez. Raum *II* bezeichnet.

In *V* erhält man aber als Gleichgewichtsbedingung der Metallionen:

$$-R\,T \frac{d \log \left(\nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)}\right)}{d z} - s\,E \frac{d \pi}{d z} = 0,$$

wobei s die Wertigkeit des Metallions bedeutet.

Durch Integration über V und Berücksichtigung der Gleichungen (1) ergiebt sich:

$$\pi_2 = \pi_1. \tag{2}$$

Wir bilden ferner, nachdem wir in I und II Elektroden aus Lösungsmetall eingesetzt denken, folgenden idealen Kreisprocess:

1. Teilprocess: Wir schicken durch das System unendlich langsam die Elektricitätsmenge εE, indem wir die im Raum I befindliche Elektrode als Anode, die andere als Kathode betrachten.

2. Teilprocess: Wir führen das so durch Elektrolyse von $z = z_1$ nach $z = z_2$ transportirte Metall, welches die Masse eines Grammäquivalentes besitzt, mechanisch wieder nach der in $z = z_1$ befindlichen Elektrode zurück.

Durch Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie folgert man wieder, dass die Summe der dem System während des Kreisprocesses zugeführten mechanischen und elektrischen Energie verschwindet. Da, wie leicht ersichtlich, der zweite Teilprocess keine Energie erfordert, so erhält man die Gleichung

$$\Pi_2 = \Pi_1, \tag{3}$$

wobei Π_2 und Π_1 wieder die Elektrodenpotentiale bedeuten. Durch Subtraction der Gleichungen (3) und (2) erhält man:

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta\,\Pi)_2 - (\Delta\,\Pi)_1 = 0$$

und also folgenden Satz:

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer vollständig dissociirten Lösung eines Salzes dieses Metalles in einem bestimmten Lösungsmittel ist unabhängig von der Natur des elektronegativen Bestandteiles, sie hängt lediglich von der Concentration der Metallionen ab. Voraussetzung ist dabei jedoch, dass bei den Salzen das Metallion mit derselben Elektricitätsmenge geladen ist.

§ 4.

Bevor wir dazu übergehen, die Abhängigkeit von $(\Delta\,\Pi)$ von der Natur des Lösungsmittels zu studiren, wollen wir kurz die Theorie der conservativen Molecularkräfte in Flüssigkeiten entwickeln. Ich entnehme dabei die Bezeichnungsweise einer

früheren Abhandlung über diesen Gegenstand[1]), welche zugleich die einzuführenden Hypothesen einstweilen rechtfertigen soll.

Jedem Molecüle einer Flüssigkeit oder einer in einer Flüssigkeit gelösten Substanz komme eine gewisse Constante c zu, sodass der Ausdruck für das relative Potential der Molecularkräfte zweier Molecüle, welche durch die Indices $\ldots_1$ und $\ldots_2$ charakterisirt seien, lautet:

$$\text{(a)} \qquad P = P_\infty - c_1\, c_2\, \varphi(r),$$

wobei $\varphi(r)$ eine für alle Molecülarten gemeinsame Function der Entfernung sei. Jene Kräfte sollen sich einfach superponiren, sodass der Ausdruck des relativen Potentiales von n Molecülen die Form habe:

$$\text{(b)} \qquad \text{Const.} - \tfrac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} c_\alpha\, c_\beta\, \varphi(r_{\alpha\beta}).$$

Wären speciell alle Molecüle gleich beschaffen, so erhielten wir den Ausdruck:

$$\text{(c)} \qquad \text{Const.} - \tfrac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \varphi(r_{\alpha\beta})$$

Ferner sei das Wirkungsgesetz und das Verteilungsgesetz der Molecüle so beschaffen, dass die Summen in Integrale verwandelt werden dürfen, dann geht dieser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - \tfrac{1}{2} c^2 N^2 \int\!\!\int d\tau \,.\, d\tau' \,\varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

N bedeutet dabei die Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit. Bszeichnet N_0 die Anzahl der Molecüle in einem Grammäquivalent, so ist $N_0/N = v$ das Molecularvolumen der Flüssigkeit, und nehmen wir an, dass ein Grammäquivalent zur Untersuchung vorliegt, so geht, wenn wir den Einfluss der Flüssigkeitsoberfläche vernachlässigen, unser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - \tfrac{1}{2} \frac{c^2}{v} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \,.\, \varphi(r_{0, d\tau'}) \,.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 4. p. 513. 1901.

Wir wollen nun die Einheit der c so wählen, dass dieser Ausdruck übergeht in

$$\text{(d)} \qquad \text{Const.} - \frac{c^2}{v}, \quad \text{also} \quad \frac{1}{2} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi(r_{0,d\tau'}) = 1 .$$

Durch diese Festsetzung gewinnt man für die Grössen c ein absolutes Maass. In jener Abhandlung ist gezeigt, dass man mit der Erfahrung in Uebereinstimmung bleibt, wenn man setzt $c = \sum c_a$, wo sich die Grössen c_a auf die Atome beziehen, aus denen das Molecül zusammengesetzt ist.

Wir wollen nun das relative Anziehungspotential des Grammmolecüls eines Ions in Bezug auf sein Lösungsmittel berechnen, wobei wir ausdrücklich die Annahme machen, dass die Anziehungsfelder der Molecüle des Lösungsmittels nicht auf die elektrischen Ladungen der Ionen wirken. Später zu entwickelnde Methoden werden ein Mittel an die Hand geben, welches über die Zulässigkeit dieser Voraussetzung zu entscheiden gestattet.

Sei c_j die moleculare Constante des Ions, c_l die des Lösungsmittels, so hat das Potential eines Molecüles des Ions gegen das Lösungsmittel die Form:

$$\text{Const.} - \sum_l c_j c_l \cdot \varphi(r) = \text{const.} - c_j \cdot c_l N_l \int d\tau \cdot \varphi(r_{0,d\tau}),$$

wobei N_l die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels pro Volumeneinheit bedeutet. Da $N_0/N_l = v_l$ ist, so geht dieser Ausdruck über in:

$$\text{Const.} - c_j \cdot c_l \cdot \frac{N_0}{v_l} \int d\tau \cdot \varphi(r_{0,d\tau}) .$$

Das aber das Grammäquivalent N_0 Molecüle des Ions enthält, so erhalten wir für das relative Potential des Grammäquivalentes des Ions:

$$\text{Const.} - \frac{c_j \cdot c_l}{v_l} N_0^2 \int d\tau \cdot \varphi(r_{0,d\tau}) = \text{const.} - 2 \frac{c_j \cdot c_l}{v_l} .$$

Führt man die Concentration des Lösungsmittels $1/v_l = \nu_l$ ein, so erhält man die Form:

$$\text{(e)} \qquad P_{jl} = \text{const.} - 2 c_j \cdot c_l \nu_l .$$

Ist das Lösungsmittel eine Mischung mehrerer Flüssigkeiten, welche wir durch Indices unterscheiden wollen, erhalten wir

$$(e') \qquad P_{jl} = \text{const.} - 2\, c_j \sum{}' c_l\, \nu_l\,,$$

wobei die ν_l die Anzahl der Grammmolecüle der einzelnen Componenten des Lösungsmittels pro Volumeneinheit bedeuten. Die Formel (e′) gilt angenähert auch in dem Falle, dass die Grössen ν_l mit dem Orte variiren.

§ 5. Ueber die Abhängigkeit der zwischen einem Metall und einer vollständig dissociirten Lösung eines Salzes dieses Metalles herrschenden elektrischen Potentialdifferenz von der Natur des Lösungsmittels.

Ein cylindrisches Gefäss zerfalle wieder, wie im § 3 angegeben wurde, in die Räume *I*, *II* und den Verbindungsraum *V*. In *I* befinde sich ein erstes, in *II* ein zweites Lösungsmittel, in *V* mögen beide gemischt vorkommen und es mögen in diesem Raume auf die Lösungsmittel Kräfte wirken, welche eine Diffusion verhindern. In dem Gefässe befinde sich ein gelöstes Salz im Zustande vollständiger Dissociation. Auf die Säureionen desselben sollen in *V* Kräfte wirken, deren Potential P_s heisse und so gewählt sei, dass das Salz in *I* und *II* gleiche Concentration besitze. Wir stellen nun die Bedingung für das Gleichgewicht der Metallionen auf. Die z-Axe führen wir wieder $\parallel$ der Cylinderaxe von *I* nach *II*.

Als Ausdruck der auf das Grammäquivalent wirkenden Kraft elektrischen Ursprunges ergiebt sich:

$$-\frac{\varkappa}{n_m} E \frac{d\pi}{dz}\,.$$

Die auf das Aequivalent vom osmotischen Druck ausgeübte Kraft ist:

$$-R\,T \frac{d \log \nu}{dz}\,.$$

Die auf das Aequivalent ausgeübte Wirkung der Molecularkräfte ist:

$$-\frac{d}{dz}\left\{-2\, c_m c_l^{(1)} \nu_l^{(1)} - 2\, c_m c_l^{(2)} \nu_l^{(2)}\right\},$$

wobei sich die oberen Indices auf die Lösungsmittel beziehen. Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$-\frac{n}{n_m} E \frac{d\pi}{dx} - R\,T \frac{d\log\nu}{dx} + \frac{d}{dx}\{2\,c_m c_l^{(1)} \nu_l^{(1)} + 2\,c_m c_l^{(2)} \nu_l^{(2)}\} = 0\,.$$

Integrirt man durch V hindurch und berücksichtigt, dass ν in I und II identisch ist, und dass $\nu_l^{(2)}$ in I und $\nu_l^{(1)}$ in II nach unserer Voraussetzung verschwindet, so erhält man:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{n_m}{n} \frac{2\,c_m}{E} \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\},$$

wobei sich die oberen Indices auf Raum I bez. II beziehen.

Wir denken uns nun in I und II Elektroden angebracht, welche aus dem gelösten Metall bestehen, und bilden einen Kreisprocess, indem wir die Electricitätsmenge $n/n_m E$ durch das System schicken, und dann die transportirte Metallmenge mechanisch wieder zurückbewegen, was keine Arbeit erfordert, wenn wir annehmen, dass in I und II der hydrostatische Druck der nämliche sei. Durch Anwendung der beiden Hauptsätze der Wärmetheorie erhält man:

$$\Pi_2 - \Pi_1 = 0\,.$$

Durch Subtraction beider Resultate ergiebt sich:

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\varDelta\,\Pi)^{(2)} - (\varDelta\,\Pi)^{(1)}$$
$$= -\frac{n_m}{n} \frac{2\,c_m}{E} \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\}.$$

Ist jedes der beiden Lösungsmittel eine Mischung mehrerer nichtleitender Flüssigkeiten, so erhält man etwas allgemeiner:

$$(\varDelta\,\Pi)^{(2)} - (\varDelta\,\Pi)^{(1)} = -\frac{n_m}{n} \frac{2\,c_m}{E} \{\sum c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - \sum c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\},$$

in welcher Formel ν_l die Zahl der Grammmolecüle einer Componente des Lösungsmittels in einem Volumelemente des gemischten Lösungsmittels bezeichnet.

Die Potentialdifferenz $\varDelta\,\Pi$ ist also von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Auf diese Abhängigkeit lässt sich eine Methode zur Erforschung der Molecularkräfte gründen.

§ 6. Methode zur Bestimmung der Constanten c für Metallionen und Lösungsmittel.

In einem cylindrischen Gefässe seien zwei vollständig dissociirte Salzlösungen in Diffusion begriffen; diese Salze

seien durch untere Indices bezeichnet. Das Lösungsmittel sei im ganzen Gefäss dasselbe und werde durch den oberen Index bezeichnet. Das Gefäss zerfalle wieder in die Räume *I*, *II* und den Verbindungsraum *V*. Im Raume *I* sei nur das erste, im Raume *II* nur das zweite Salz vorhanden; im Raume *V* finde Diffusion beider Salze statt. In die Räume *I* und *II* seien Elektroden eingeführt, welche aus dem betreffenden Lösungsmetalle bestehen und die elektrischen Potentiale Π_1 bez. Π_2' besitzen; an die zweite Elektrode sei ein Stück des ersten Elektrodenmetalles angelötet, dessen Potential Π_2 sei. Wir bezeichnen ausserdem die elektrischen Potentiale im Innern der unvermischten, in *I* und *II* befindlichen Lösungen, mit π_1 und π_2, dann ist:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(1)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(1)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(1)}.$$

Stellt man ganz dieselbe Anordnung her, mit dem einzigen Unterschiede, dass man ein anderes Lösungsmittel benutzt, das durch den oberen Index$^{(2)}$ bezeichnet werde, so hat man:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(2)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(2)}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Ausdrücke erhält man mit Berücksichtigung des in § 5 gefundenen Resultates:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} - (\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = \{(\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(1)}\}$$
$$- \frac{2}{E}\left\{\left(\frac{c_m\, n_m}{n}\right)_2 - \left(\frac{c_m\, n_m}{n}\right)_1\right\} \cdot \{c_l^{(2)} \nu_l^{(2)} - c_l^{(1)} \nu_l^{(1)}\}.$$

Die erforderliche Erweiterung für den Fall, dass die Lösungsmittel Mischungen sind, erhält man leicht wie in § 5.

Die Werte der linken Seite dieser Gleichung ergeben sich unmittelbar durch das Experiment. Mit der Bestimmung des ersten Gliedes der rechten Seite werden wir uns im folgenden Paragraph beschäftigen; es sei einstweilen gesagt, dass man dies Glied aus den angewandten Concentrationen und den molecularen Leitfähigkeiten der betreffenden Ionen für das betreffende Lösungsmittel berechnen kann, wenn man die Anordnung in geeigneter Weise wählt. Die Gleichung erlaubt daher die Berechnung des zweiten Gliedes der rechten Seite.

Dies benutzen wir zur Bestimmung der Constanten *c* für Metallionen und zur Prüfung unserer Hypothesen. Wir benutzen zu einer Reihe von Experimenten der geschilderten

Art immer dieselben beiden Lösungsmittel. Für die ganze Untersuchungsreihe ist dann die Grösse

$$\frac{2}{E}\{c_l^{(2)}\nu_l^{(2)} - c_l^{(1)}\nu_l^{(1)}\} = k = \text{const.}$$

Setzt man $n_1/n_{m_1} = E_1$ etc. gleich der Wertigkeit des ersten etc. Metallions, so ist also das berechnete letzte Glied der rechten Seite ein relatives Maass für die Grösse

$$\left(\frac{c_{m_2}}{s_2} - \frac{c_{m_1}}{s_1}\right).$$

Untersucht man so Combinationen aller Elektrodenmetalle zu Paaren, so erhält man in relativem Maass die Grössen

$$\left\{\frac{c_{m_j}}{s_j} - \frac{c_{m_k}}{s_k}\right\}.$$

Man erhält in demselben Maasse die Grössen c_m/s selbst, wenn man bei einem Metall eine analoge Untersuchung in der Weise ausführt, dass man Salze und Elektroden in *I* und *II* von demselben Metall wählt, sodass jedoch s, d. h. die Wertigkeit (elektrische Ladung) des Metallions auf beiden Seiten verschieden ist. Es sind dann in jenem Maasse die Werte für die Grössen c_m der einzelnen Metalle selbst ermittelbar. Eine Reihe von solchen Untersuchungen führt also auf die Verhältnisse der c_m, d. h. der Constanten für die Molecularattraction der Metallionen. Diese Reihe der c_m muss unabhängig sein von der Natur der benutzten Salze, und die Verhältnisse der so erhaltenen c_m unabhängig von der Natur der beiden Lösungsmittel, welche wir für die Untersuchung zu Grunde legten. Ferner muss verlangt werden, dass c_m unabhängig von der elektrischen Ladung (Wertigkeit), in welcher ein Ion auftritt, sich herausstelle. Ist dies der Fall, so ist die oben gemachte Voraussetzung richtig, dass die Molecularkräfte nicht auf die elektrischen Ladungen der Ionen wirken.

Will man den Wert der Grössen c_m wenigstens angenähert absolut bestimmen, so kann man dies, indem man die Grösse k angenähert für die beiden Lösungsmittel aus den Resultaten der oben angeführten Abhandlung entnimmt, indem man die Formel $c = \sum c_\alpha$ anwendet. Freilich ist hier zu bemerken, dass sich gerade für die als Lösungsmittel am meisten naheliegenden Flüssigkeiten, Wasser und Alkohol, die Gültigkeit

des Attractionsgesetzes aus den Erscheinungen der Capillarität, Verdampfung und Compressibilität nicht hat darthun lassen.

Es lässt sich auf Grund unseres Ergebnisses aber ebensogut eine Erforschung der Constanten c_l von Lösungsmitteln gründen, indem man der Untersuchung zwei Metallionen zu Grunde legt und das Lösungsmittel variiren lässt, sodass nun die Grösse

$$\frac{2}{E}\left\{\left(\frac{c_m\,n_m}{n}\right)_2-\left(\frac{c_m\,n_m}{n}\right)_1\right\}$$

als constant zu betrachten ist. Indem man auch Mischungen als Lösungsmittel zulässt, kann so die Untersuchung auf alle elektrisch nicht leitenden Flüssigkeiten ausgedehnt werden. Es lassen sich aus solchen Versuchen relative Werte für die Grössen c_a herausrechnen, welche den die Flüssigkeitsmolecüle bildenden Atomen zukommen. Auch hier bietet sich eine Fülle von Prüfungen für die Theorie, indem die c_a beliebig überbestimmt werden können. Ebenso muss das Resultat unabhängig sein von der Wahl der Metallionen.

§ 7. Berechnung von $(\pi_2 - \pi_1)$.

Wir haben nun noch den Diffusionsvorgang im Raume V genauer zu studiren. Die variabeln Grössen seien nur von z abhängig, wobei die z-Axe des von uns gewählten cartesischen Coordinatensystems mit der Richtung der Axe unseres Gefässes zusammenfalle. ν_{m_1}, ν_{s_1}, ν_{m_2}, ν_{s_2} seien die von z abhängigen Concentrationen (Grammäquivalente pro Volumeneinheit) der vier Ionengattungen, $\varepsilon_{m_1} E$, $-\varepsilon_{s_1} E$, $\varepsilon_{m_2} E$, $-\varepsilon_{s_2} E$ die elektrischen Ladungen, welche dieselben tragen; π sei das elektrische Potential. Da nirgends beträchtliche elektrische Ladungen auftreten, so ist für alle z nahezu:

$$(\alpha)\qquad \nu_{m_1}\varepsilon_{m_1} - \nu_{s_1}\varepsilon_{s_1} + \nu_{m_2}\varepsilon_{m_2} - \nu_{s_2}\varepsilon_{s_2} = 0\,.$$

Ausserdem erhalten wir für jede Ionenart eine Gleichung, welche ausdrückt, dass die Vermehrung der Zahl der in einem Volumenelement befindlichen Ionen bestimmter Gattung pro Zeiteinheit gleich ist der Differenz der in dieser Zeit ins Volumenelement eintretenden und der in derselben Zeit aus ihm austretenden Molecüle:

$$(\beta)\quad\begin{cases} v_{m_1}\cdot\dfrac{\partial}{\partial x}\left\{RT\dfrac{\partial\nu_{m_1}}{\partial x}+\varepsilon_{m_1}\nu_{m_1}E\dfrac{\partial\pi}{\partial x}\right\}=\dfrac{\partial\nu_{m_1}}{\partial t}, \\ v_{s_1}\cdot\dfrac{\partial}{\partial x}\left\{RT\dfrac{\partial\nu_{s_1}}{\partial x}-\varepsilon_{s_1}\nu_{s_1}E\dfrac{\partial\pi}{\partial x}\right\}=\dfrac{\partial\nu_{s_1}}{\partial t}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

wobei v mit dem betreffenden Index die constante Geschwindigkeit bedeutet, welche die mechanische Krafteinheit dem Grammäquivalent des betreffenden Ions in der Lösung erteilt.

Diese vier Gleichungen bestimmen im Verein mit den Grenzbedingungen den stattfindenden Vorgang vollständig, da sie für jeden Zeitmoment die fünf Grössen

$$\frac{\partial\pi}{\partial x},\ \frac{\partial\nu_{m_1}}{\partial t}\cdots\frac{\partial\nu_{s_2}}{\partial t}$$

in eindeutiger Weise zu berechnen gestatten. Die allgemeine Behandlung des Problemes wäre aber mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, zumal Gleichungen (β) nicht linear in den Unbekannten sind. Uns kommt es aber nur auf die Bestimmung von $\pi_2-\pi_1$ an. Wir multipliciren daher die Gleichungen (β) der Reihe nach mit ε_{m_1}, $-\varepsilon_{s_1}$, ε_{m_2}, $-\varepsilon_{s_2}$ und erhalten mit Rücksicht auf (α)

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=0,$$

wobei

$$\varphi=RT\left\{v_{m_1}\varepsilon_{m_1}\frac{\partial\nu_{m_1}}{\partial x}-v_{s_1}\varepsilon_{s_1}\frac{\partial\nu_{s_1}}{\partial x}+\cdot-\cdot\right\}$$
$$+\left\{v_{m_1}\varepsilon_{m_1}^2\nu_{m_1}+v_{s_1}\varepsilon_1^2\nu_{s_1}+\cdot+\cdot\right\}\frac{\partial\pi}{\partial x}.$$

Durch Integration dieser Gleichung nach x ergiebt sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass überall, wo keine Diffusion stattfindet,

$$\frac{\partial\nu_{m_1}}{\partial x},\ \frac{\partial\nu_{s_1}}{\partial x}\cdots\frac{\partial\pi}{\partial x}$$

verschwinden:

$$\varphi=0.$$

Da die Zeit als constant zu betrachten ist, lässt sich schreiben:

$$d\pi = -\frac{R\,T\{v_{m_1}\,\varepsilon_{m_1}\,d\,\nu_{m_1} - v_{s_1}\,.\,\varepsilon_{s_1}\,.\,d\,\nu_{s_1} + v_{m_2}\,\varepsilon_{m_2}\,d\,\nu_{m_2} - v_{s_2}\,\varepsilon_{s_2}\,d\,\nu_{s_2}\}}{v_{m_1}\,\varepsilon_{m_1}^2\,\nu_{m_1} + v_{s_1}\,\varepsilon_{s_1}^2\,\nu_{s_1} + v_{m_2}\,\varepsilon_{m_2}^2\,\nu_{m_2} + v_{s_2}\,.\,\varepsilon_{s_2}^2\,\nu_{s_2}}\,.$$

Der Ausdruck rechts ist im allgemeinen kein vollständiges Differential, was bedeutet, dass $\varDelta\,\Pi$ nicht nur durch die an den diffusionslosen Bereichen herrschenden Concentrationen, sondern auch durch den Charakter des Diffusionsvorganges bestimmt wird. Es gelingt indessen durch einen Kunstgriff in der Anordnung, die Integration zu ermöglichen.

Wir denken uns den Raum V in drei Teile, Raum (1), Raum (2) und Raum (3) eingeteilt und dieselben vor Beginn des Experimentes durch zwei Scheidewände voneinander getrennt. (1) communicire mit I, (3) mit II, in (2) seien beide Salze gleichzeitig gelöst, mit genau denselben Concentrationen wie in I bez. II. Vor Beginn des Experimentes befindet sich also in I und (1) nur das erste, in II und (3) nur das zweite Salz in Lösung, in (2) eine Mischung beider. Die Concentration ist dabei allenthalben constant. Bei Beginn des Experimentes werden die Scheidewände weggenommen und gleich darauf die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden gemessen. Für diese Zeit ist aber die Integration über die diffundirenden Schichten möglich, da in der ersten diffundirenden Schicht ν_{m_1} und ν_{s_1}, in der zweiten ν_{m_2} und ν_{s_2} constant sind. Die Integration liefert:

$$\pi_2 - \pi_1 = R\,T\left\{\frac{v_{m_1} - v_{s_1}}{v_{m_1}\,\varepsilon_{m_1} + v_{s_1}\,\varepsilon_{s_1}}\lg\left[1 + \frac{v_{m_1}\,\varepsilon_{m_1}^2\,\nu_{m_1} + v_{s_1}\,\varepsilon_{s_1}^2\,\nu_{s_1}}{v_{m_2}\,\varepsilon_{m_2}^2\,\nu_{m_2} + v_{s_2}\,\varepsilon_{s_2}^2\,\nu_{s_2}}\right]\right.$$
$$\left. - \frac{v_{m_2} - v_{s_2}}{v_{m_2}\,\varepsilon_{m_2} + v_{s_2}\,\varepsilon_{s_2}}\lg\left[1 + \frac{v_{m_2}\,\varepsilon_{m_2}^2\,\nu_{m_2} + v_{s_2}\,\varepsilon_{s_2}^2\,\nu_{s_2}}{v_{m_1}\,\varepsilon_{m_1}^2\,\nu_{m_1} + v_{s_1}\,\varepsilon_{s_1}^2\,\nu_{s_1}}\right]\right\}.$$

Eine Vereinfachung der Methode lässt sich erzielen, wenn es möglich ist, in I und II gleiches Säureion von gleicher Concentration zu wählen. Verbindet man nämlich in diesem Falle Raum I mit Raum II direct, so ist für den Anfang des Diffusionsvorganges zu setzen:

$$\frac{\partial(\nu_{s_1} + \nu_{s_2})}{\partial\,x} = 0; \quad \nu_{s_1} + \nu_{s_2} = \nu_s = \text{const.}$$

Ebenso ist nach Voraussetzung:

$$\varepsilon_{s_1} = \varepsilon_{s_2} = \varepsilon_s \quad \text{und} \quad v_{s_1} = v_{s_2} = v_s .$$

Gleichung (1) geht dann über in

$$(1') \qquad \nu_{m_1} \varepsilon_{m_1} + \nu_{m_2} \varepsilon_{m_2} - \nu_s \varepsilon_s = 0 .$$

Von den Gleichungen (2) bleibt die erste und dritte unverändert bestehen, aus der zweiten und vierten ergiebt sich durch Addition:

$$v_s \frac{\partial}{\partial x} \left\{ R T \frac{\partial \nu_s}{\partial x} - \varepsilon_s \nu_s E \frac{\partial \pi}{\partial x} \right\} = \frac{\partial \nu_s}{\partial t} .$$

Eliminirt man aus den so veränderten Gleichungen (2) vermittelst der Gleichung (1′) die Ableitungen nach der Zeit, so erhält man wie vorhin einen Ausdruck für $d\pi$, welcher ein vollständiges Differential ist. Durch Integration desselben erhält man:

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{R T}{E} \frac{v_{m_2} - v_{m_1}}{v_{m_2} \varepsilon_2 - v_{m_1} \varepsilon_1} \lg \frac{\varepsilon_{m_2}^2 v_{m_2} \nu_{m_2} + \varepsilon_s^2 v_s \nu_s}{\varepsilon_{m_1}^2 v_{m_1} \nu_{m_1} + \varepsilon_s^2 v_s \nu_s} ,$$

wobei sich jetzt die Zahlenindices auf die Integrationsgrenzen beziehen. Infolge der Beziehung

$$\varepsilon_{m_1} \nu_{m_1} = \varepsilon_s \nu_s = \varepsilon_{m_2} \nu_{m_2}$$

erhalten wir noch einfacher

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{R T}{E} \frac{v_{m_2} - v_{m_1}}{v_{m_2} \varepsilon_2 - v_{m_1} \varepsilon_1} \lg \frac{\varepsilon_{m_2} v_{m_2} + \varepsilon_s v_s}{\varepsilon_{m_1} v_{m_1} + \varepsilon_s v_s} .$$

Zum Schlusse empfinde ich noch das Bedürfnis, mich zu entschuldigen, dass ich hier nur einen dürftigen Plan für eine mühevolle Untersuchung entwerfe, ohne selbst zur experimentellen Lösung etwas beizutragen; ich bin jedoch dazu nicht in der Lage. Doch hat diese Arbeit ihr Ziel erreicht, wenn sie einen Forscher veranlasst, das Problem der Molecularkräfte von dieser Seite her in Angriff zu nehmen.

Bern, April 1902.

(Eingegangen 30. April 1902.)

---

6. *Der Ionenstoss als Ionisator in neueren Versuchen; von J. Stark.*

1. *Einleitung.* — Die Ionisirung eines neutralen Gasteilchens, d. h. die Trennung zweier in ihm enthaltenen Ionen bedeutet eine Aenderung der Lage der an ihnen haftenden Ladungen und ist somit mit einer Schaffung potentieller Energie verbunden, der Ionenenergie. Zum Zweck der Ionisirung muss darum Energie aufgewendet werden. Diese Energie kann dem Gase erstens von secundären Ionisatoren wie Röntgen-, Becquerel-, ultravioletten Strahlen, hoher Temperatur zugeführt werden; entsprechend der dadurch entstehenden Ionisation (Zahl der positiven oder negativen Ionen in der Volumeneinheit) kann ein Strom durch das Gas gesandt werden; insofern dieser Strom die Ionisation, welche ihm seine Existenz möglich macht, einer secundären, von ihm unabhängigen Wirkung verdankt, heisst er unselbständig. Zweitens kann die zur Ionisirung notwendige Arbeit der Energie des elektrischen Feldes selbst, der elektrischen Spannung entnommen werden; dies geschieht, indem bereits vorhandene Ionen eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen, dabei Energie an sich ansammeln und dann mit dieser durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen in freie Ionen zerlegen; in diesem Falle schafft sich der elektrische Strom vermittelst seiner Spannung und seiner Ionen selbst seine Ionisation, er kann unabhängig von einem secundären Ionisator bestehen und heisst darum selbständig.

Der Spitzen-, Büschel-, Glimm- und Bogenstrom sind selbständige elektrische Strömungen durch ein Gas. In ihnen ist als Ionisator in verschiedenen Partien der Ionenstoss thätig. Es sind folgende verschiedene Fälle von Ionisirung durch Ionenstoss möglich: Die ungeschichtete und geschichtete Innenionisirung, die zweifache Grenzionisirung an der Kathode und Anode und die einfache Grenzionisirung an der Anode. Diese Dinge wurden bereits ausführlich behandelt in einer früheren Mitteilung (Ann. d. Phys. 7. p. 919. 1902). Im Nachstehenden ist die Kenntnis derselben vorausgesetzt; es sei ledig-

lich Folgendes kurz wiederholt. Ionisirungsspannung ist die Spannungsdifferenz, welche ein Ion frei durchlaufen muss, um die zur Ionisirung notwendige kinetische Energie zu gewinnen. Sowohl das positive wie das negative Ion können durch ihren Stoss als Ionisatoren wirken, doch ist der Wirkungsgrad des negativen ungefähr zehnmal grösser als derjenige des positiven; die Ionisirungsspannung des positiven Ions gegen Platin in Luft beträgt 340 Volt, diejenige des negativen im Luftinnern etwa 50 Volt.

In der angeführten Mitteilung ist die Theorie der Ionisirung durch Ionenstoss zunächst angewendet auf die selbständigen Strömungen. Nun giebt es zwischen der rein unselbständigen und der selbständigen Strömung noch eine Spielart, das ist die gemischt unselbständige Strömung. In dieser tritt neben einem secundären Ionisator noch der Ionenstoss auf, indes nur der Stoss der positiven oder nur derjenige der negativen Ionen; die Strömung erlischt auch in diesem Falle, sowie der secundäre Ionisator zu wirken aufhört.

Ueber die gemischt unselbständige Strömung sind nun in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten Versuche veröffentlicht worden. Einerseits sind sie theoretisch nicht genügend gedeutet worden, andererseits dürfen sie eine hervorragende Bedeutung beanspruchen. Aus diesen Gründen sollen sie in der vorliegenden Mitteilung eine theoretische Würdigung erfahren. Zunächst sei indes die gemischt unselbständige Strömung allgemein näher charakterisirt.

2. *Elektrodenspannung und Stromstärke in der gemischt unselbständigen Strömung.* — Ein Gas, das zwischen zwei Elektroden gefasst ist, erhalte secundär Ionen zugeführt, beispielsweise indem es gleichmässig durch sein ganzes Volumen von Röntgenstrahlen ionisirt wird, oder indem es von der Oberfläche einer Elektrode weg durch ultraviolette Belichtung oder durch starke Erhitzung derselben Ionen gewinnt. Die Spannungsdifferenz der Elektroden sei erst klein, dann werde sie langsam erhöht. Der elektrische Strom, welcher durch das secundär ionisirte Gas fliesst, schlägt in der Zeiteinheit an den Elektroden aus dem Gas eine Zahl von Ionen nieder, welche proportional ist seiner Stärke. Gleichzeitig werden secundär wieder Ionen neu dem Gase zugeführt. Solange nun die Zahl

der secundär erzeugten Ionen gross ist im Vergleich zu der Zahl der in gleicher Zeit vom Strome verzehrten Ionen, solange ist die Ionisation im Gase nahezu constant und unabhängig von der Stromstärke. Diese wächst darum im Anfang proportional mit der Elektrodenspannung. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke erniedrigt der Strom durch seine elektrolytische Wirkung die Ionisation und damit die Leitfähigkeit, er nimmt darum dann langsamer zu als die Elektrodenspannung. Und verzehrt schliesslich der Strom in der Zeiteinheit ebenso viele Ionen, als secundär neu erzeugt werden, so kann er nicht mehr weiter wachsen, seine Stärke wird gesättigt oder unabhängig von der Elektrodenspannung. Dies ist eine bekannte Erscheinung.

Wie man leicht versteht, *wird unter sonst gleichen Umständen die Sättigungsstromstärke erst bei einer um so grösseren Elektrodenspannung erreicht, je grösser die Zahl der Ionen ist, welche dem Gase secundär in der Zeiteinheit zugeführt werden.*

Erhöht man nach Erreichung der Sättigungsstromstärke die Elektrodenspannung noch weiter, so kommt man zu einem Wert derselben, von dem ab die Stromstärke wieder zu wachsen beginnt. Dies erklärt sich daraus, dass nunmehr neben dem bis dahin wirksamen Ionisator von Ionen noch eine andere Quelle Ionen im Gas liefert. Und diese zweite Quelle ist der Stoss bewegter Ionen. *Wenn nämlich bei der gesteigerten Elektrodenspannung schliesslich irgendwo im Gas auf die freie Weglänge der Ionen ihre Ionisirungsspannung zu liegen kommt, so ionisiren diese am Ende ihrer freien Weglänge durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen;* zusammen mit der Ionisation vermag dann wieder die Stromstärke zu steigen. Mit dem Eintritt der Ionisirung durch Ionenstoss geht die rein unselbständige Strömung in die gemischt unselbständige über; der Gang der Curve, welche die Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke darstellt, ist für diesen Fall aus Fig. 1 zu ersehen.

Die rein unselbständige Strömung geht bei einer um so kleineren Elektrodenspannung in die gemischt unselbständige über, je grösser unter sonst gleichen Umständen die mittlere freie Weglänge der Ionen, also je kleiner der Gasdruck ist oder je grösser an einer Stelle im Gas dank der besonderen Versuchsanordnung

der Spannungsabfall ist. Ferner ist auch leicht folgender Satz zu verstehen. *Die rein unselbständige Strömung geht nicht immer durch die Phase der Sättigung der Stromstärke in die gemischt unselbständige Strömung über;* Sättigung der Stromstärke ist nämlich dann nicht zu beobachten, wenn irgendwo im Gas der Spannungsabfall auf der freien Weglänge von Ionen gleich der Ionisirungsspannung derselben geworden ist, bevor die Elektrodenspannung gross genug geworden ist, um Sättigung herbeizuführen. Dieser Fall tritt offenbar leicht dann ein, wenn die freien Weglängen der Ionen sehr gross sind oder die secundäre Ionisation einen beträchtlichen Wert besitzt.

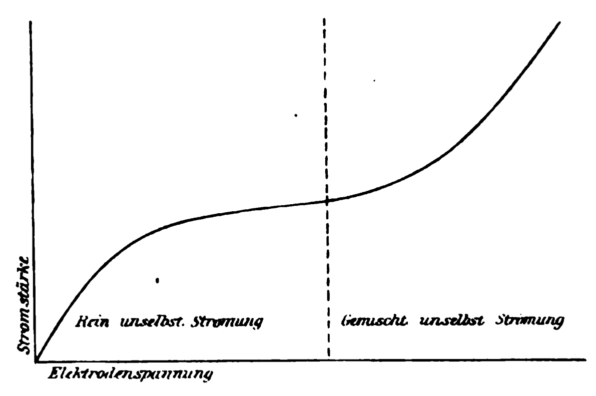


Fig. 1.

Es ist noch ein Wort zu sagen über den Unterschied zwischen der gemischt unselbständigen und der selbständigen Strömung. In der gemischt unselbständigen Strömung sind neben dem secundären Ionisator nur die Ionen des einen Vorzeichens durch ihren Stoss als Ionisator wirksam, *sie erlischt darum zusammen mit der secundären Ionisation;* denn durch die elektrische Strömung werden nach deren Erlöschen die ionisirenden Ionen in kurzer Zeit aufgezehrt, indem sie gegen die Elektrode wandern und den Gasraum hinter sich frei von gleichnamigen ionisirungsfähigen Ionen zurücklassen. *In den selbständigen Strömungen (Spitzen-, Büschel-, Glimmstrom) sind die Ionen der beiden Vorzeichen als Ionisatoren wirksam; die Ionisirungspartie, in welcher die positiven Ionen ionisirend wirken, liefert die negativen Ionen für diejenige Partie, in welcher die*

negativen Ionen das Gas durch ihren Stoss ionisiren und umgekehrt.

3. *Bestimmung der Ionisirungsspannung mittels der gemischt unselbständigen Strömung.* — In der erwähnten Abhandlung wurde dargelegt, dass die auf einer positiven Schichtlänge liegende Spannungsdifferenz eine obere Grenze der Ionisirungsspannung der negativen Ionen im Gasinnern (in Luft 50, in Stickstoff 45, in Wasserstoff 33 Volt) ist, dass ferner der normale Kathodenfall die Ionisirungsspannung der positiven Ionen gegen das Kathodenmetall darstellt. Die gemischt unselbständige Strömung eröffnet nun einen anderen Weg zur Bestimmung von Ionisirungsspannungen. Dies sei zunächst an einem einfachen speciellen Falle klar gemacht; in ihm treten lediglich die negativen Ionen als Ionisatoren auf.

Ein Gas sei zwischen zwei parallele Plattenelektroden (Messingdrahtnetz und Zinkplatte) gefasst; deren Abstand sei zunächst ziemlich gross, die negative Elektrode (Zinkplatte) werde mit ultraviolettem Licht von constanter Intensität bestrahlt. Dieses macht dann aus der Metalloberfläche in den Gasraum negative Ionen (Elektronen) frei. Von dem nahezu räumlich constanten Spannungsgefälle werden diese negativen Ionen in Bewegung gesetzt und an die Anode geführt. Die Elektrodenspannung sei erst klein; man hat dann lediglich negative Ionen im Gas und eine rein unselbständige Strömung. Mit wachsender Elektrodenspannung wächst die Stromstärke erst proportional mit ihr, dann langsamer und wird schliesslich unter geeigneten Verhältnissen constant oder gesättigt (vgl. Fig. 1); bei weiterer Steigerung der Elektrodenspannung beginnt aber bei einem bestimmten Wert derselben die Stromstärke wieder zu steigen. Von diesem Grenzwert der Elektrodenspannung ab erfolgt nämlich Ionisirung durch Ionenstoss von seiten der negativen Elektronionen. Diese durchlaufen, von der Oberfläche der Kathode an gerechnet, auf ihrer freien Weglänge eine Spannungsdifferenz frei; einige von ihnen besitzen durch Zufall eine besonders grosse freie Weglänge, eine grössere als die mittlere; diese durchlaufen darum auch eine grössere Spannungsdifferenz frei; indem diese grösser wird als ihre Ionisirungsspannung, haben sie an sich so viel Energie angesammelt, dass sie am Ende ihrer freien Weglänge neutrale Gasteilchen durch ihren

Stoss zu ionisiren vermögen. Es sind nun zwei Fälle möglich. Erstens kann das Ende der freien Weglänge jener wenigen negativen Elektronionen gerade in der an der Oberfläche der Anode sitzenden Gasschicht liegen. In diesem Falle ist die Ionisirungsspannung offenbar gleich der ganzen Elektrodenspannung; *die Ionisirung ist eine einfache Grenzionisirung an der Anode.* Zweitens kann bei grösserem Elektrodenabstand das Ende der freien Weglänge der ionisirenden negativen Elektronionen im Gasinnern liegen; in diesem Falle ist die frei durchlaufene Spannungsdifferenz (Ionisirungsspannung) kleiner als die ganze Elektrodenspannung, es hat Innenionisirung statt.

Es ist das grosse Verdienst von J. S. Townsend[1]), zuerst die Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stärke einer gemischt unselbständigen Strömung unter dem Gesichtspunkt der Ionisirung durch Ionenstoss verfolgt und darauf hingewiesen zu haben, dass sich bei seiner speciellen Versuchsanordnung aus der Elektrodenspannung die Ionisirungsspannung der negativen Ionen finden lässt. Dass Townsend für diese einen zu niedrigen Wert aus seinen Versuchen herausrechnet, schmälert sein Verdienst nicht.

Ist das Gefälle zwischen den Elektroden räumlich constant (parallele Plattenelektroden) und sind im Gas sowohl positive wie negative Ionen vorhanden, indem das Gas beispielsweise durch Röntgenstrahlen ionisirt wird, so sind bei der Verwandlung der rein in die gemischt unselbständige Strömung lediglich die negativen Ionen als Ionisatoren wirksam, da sie eine viel kleinere Ionisirungsspannung als die positiven Ionen besitzen. Dies war in der Versuchsanordnung Townsend's der Fall; hierauf wurde in der erwähnten Mitteilung bereits hingewiesen.

Wie man unschwer sieht, gelten allgemein folgende Sätze. *Der Grenzwert der Elektrodenspannung zwischen einer rein und einer gemischt unselbständigen Strömung stellt eine obere Grenze der Ionisirungsspannung der im speciellen Falle wirksamen Ionen dar; der kleinste Betrag jenes Grenzwertes ist gleich der Ionisirungsspannung und zwar nicht gegen das Gasinnere, sondern gegen das betreffende Elektrodenmetall.* Verringert man bei

1) J. S. Townsend, Nature 62. p. 340. 1900; Phil. Mag. (6) 1. p. 198. 1901.

constantem Gasdruck allmählich den Abstand der Elektroden unter sonst constanten Verhältnissen, so ergiebt sich jene Grenzspannung immer kleiner und hat ihren kleinsten Wert, die Ionisirungsspannung, dann erreicht, wenn die freie Weglänge einiger ionisirend wirkender Ionen gleich dem Elektrodenabstand geworden ist. Verringert man bei sonst constanten Verhältnissen den Gasdruck, vergrössert also die freie Weglänge der Ionen, so nimmt jener Grenzwert der Elektrodenspannung ebenfalls ab mit dem Gasdruck und erreicht seinen kleinsten Wert ebenfalls dann, wenn die freie Weglänge einiger ionisirender Ionen von Elektrode zu Elektrode reicht.

4. *Versuche von Stoletow und Lenard.* — Stoletow[1]) hat mittels der oben speciell ins Auge gefasste Versuchsanordnung

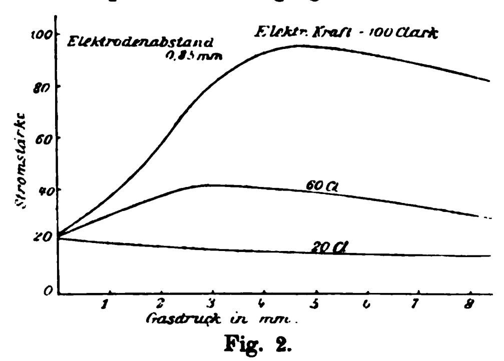


Fig. 2.

(negative Zinkplatte durch positives Drahtnetz [Silbergitter] hindurch belichtet) den Zusammenhang zwischen der Stärke und der Elektrodenspannung des lichtelektrischen Stromes bei variablem Elektrodenabstand und variabler Gasdichte studirt. Ohne dass er es sich bewusst werden konnte, war in einem Teil seiner Versuche bereits der Stoss der negativen Ionen als Ionisator wirksam. Townsend hat hierauf bereits aufmerksam gemacht und seine Resultate zum Teil in diesem Sinne erklärt. Hier soll gezeigt werden, wie Stoletow's Versuche bereits eine obere und untere Grenze für die Ionisirungsspannung der negativen Elektronionen in Luft gegen Silber enthalten.

Die vorstehende Curve Fig. 2 (nach Stoletow) zeigt den Zusammenhang zwischen Stärke des lichtelektrischen

1) A. Stoletow, Journ. de Phys. (2) 9. p. 468. 1890.

Stromes und Gasdruck bei constantem Elektrodenabstand und bei verschiedenen Elektrodenspannungen (ausgedrückt in Clark). Gemäss der Curve für 60 Clark beispielsweise nimmt die Stromstärke mit abnehmendem Gasdruck erst bis zu einem Maximum zu. In diesem Intervall des Druckes ist die Strömung bereits gemischt unselbständig; im Maximum der Stromstärke ist die Zahl der durch den Ionenstoss erzeugten Ionen ebenfalls im Maximum. Bei weiter sinkendem Druck nimmt diese Zahl wieder ab; infolge des verminderten Druckes erreicht nämlich eine Anzahl negativer Elektronionen die Anode und giebt an diese ihre Energie ab, ohne auf ihrem Wege ein neutrales Molecül getroffen und durch ihren Stoss ionisirt zu haben. Dies ist um so mehr der Fall, je weiter der Druck erniedrigt wird; darum nimmt mit diesem zusammen die Stromstärke wieder ab und nimmt bei sehr niedrigem Druck einen nahezu constanten Wert an, weil nunmehr fast sämtliche negative Ionen von der Kathode zur Anode eilen, ohne auf ihrem Wege neutrale Gasmolecüle zu treffen.

In jeder Curve der Figur, in welcher jenes Maximum der Stromstärke auftritt, hat Ionisirung durch den Stoss negativer Ionen statt. In der Curve für 20 Clark, ungefähr gleich 30 Volt, tritt dieses Maximum nicht auf. Wir dürfen darum schliessen, dass die Ionisirungsspannung der negativen Elektronionen in Luft gegen Silber grösser ist als 30 Volt, und zwar ist sie nur wenig grösser, wie die Curven vermuten lassen.

In neuester Zeit erhielten die Versuche von Stoletow eine Erweiterung durch Lenard.[1] Dieser untersuchte in sehr weiten Grenzen die Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stärke des lichtelektrischen Stromes bei verschiedenen Drucken. Wie aus der Tabelle I Lenards (l. c.) zu ersehen ist, trat auch in seinen Versuchen der Ionenstoss als Ionisator auf. Bei sehr niedrigem Druck erhielt Lenard den in der Fig. 3 graphisch dargestellten Zusammenhang zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke; da in diesem Falle fast alle negativen Elektronionen von der Kathode zur Anode wandern, ohne auf ihrem Weg ein neutrales Gasteilchen zu treffen und

1) Ph. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108**. p. 1649. 1899; Ann. d. Phys. **2**. p. 359. 1900.

zu ionisiren, so vermag sich die rein unselbständige Strömung nicht mehr in eine gemischt unselbständige zu verwandeln; ihre Stromstärke erreicht bei 120 Volt den Sättigungswert und behält ihn nach Lenard's Messungen bis 45000 Volt bei.

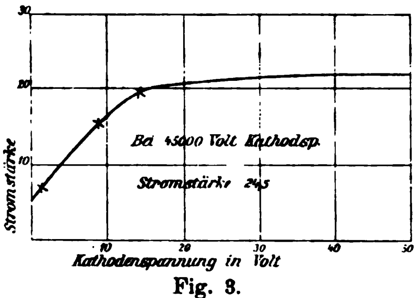


Fig. 3.

5. *Versuche von Kreusler und von v. Schweidler.* — Kreusler[1]) und v. Schweidler[2]) haben die Stärke des lichtelektrischen Stromes in ihrer Abhängigkeit von der Elektrodenspannung bei Atmosphärendruck und constanter Bestrahlungs-

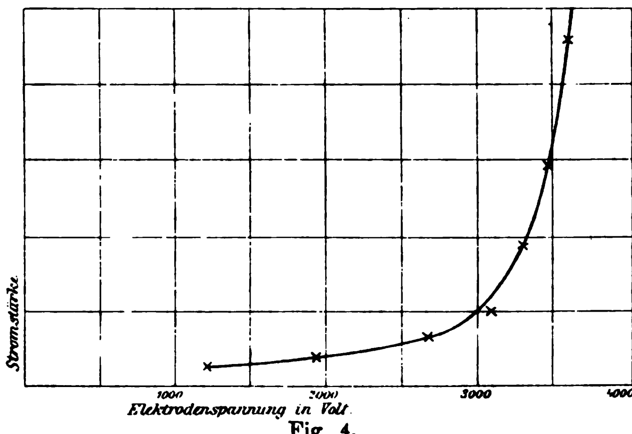


Fig. 4.

intensität untersucht. Sie fanden beide Folgendes. Bei kleiner Elektrodenspannung ist die Stärke nahezu constant, bei grösserer Elektrodenspannung wächst sie erst langsam mit ihr, bei Annäherung an die Funkenspannung sehr rasch; dies zeigt die vorstehende Curve (Fig. 4 nach Kreusler).

1) H. Kreusler, Ann. d. Phys. **6.** p. 398. **1901.**

2) E. v. Schweidler, Wien. Ber. **108.** p. 273 u. 899. **1899.**

Der experimentelle Befund von Kreusler und v. Schweidler ist theoretisch folgendermaassen zu deuten. Während der Constanz der Stromstärke bei kleiner Elektrodenspannung ist jene gesätttigt, der Strom verzehrt in der Zeiteinheit alle negativen Ionen, welche in der Zeiteinheit durch die ultraviolette Bestrahlung aus der Kathodenoberfläche in das Gas frei gemacht werden; im Gas sind nur negative Ionen vorhanden, diese rühren ausschliesslich von der ultravioletten Bestrahlung her; die Strömung ist rein unselbständig. Bei weiterem Wachsen der Elektrodenspannung, und somit des Spannungsabfalles an den Elektroden, beginnen hier mehr und mehr negative Ionen ihre Ionisirungsspannung frei zu durchlaufen und durch ihren Stoss neutrale Gasteilchen zu ionisiren; die unselbständige Strömung wird gemischt; neben die durch Bestrahlung aus der Kathode gewonnenen negativen Ionen treten im Gas noch andere, sowohl positive wie negative vom Ionenstoss erzeugte Ionen. Wird der Spannungsabfall an den Elektroden noch weiter vergrössert, so durchlaufen schliesslich auch *einige* positive Ionen ihre Ionisirungsspannung frei; infolge dessen beginnt nunmehr die Stromstärke sehr rasch zu steigen. Und liegt endlich auf der *mittleren* freien Weglänge der positiven Ionen an einer der Elektroden die Ionisirungsspannung des positiven Ions, so tritt die elektrische Selbstentladung[1]) ein.

6. *Versuche von Mc Clelland.* — J. A. Mc Clelland[2]) hat die Beziehung untersucht zwischen der Elektrodenspannung und der Stärke eines Stromes, welcher zwischen einem kalten Aluminiumblechcylinder von 1 cm Radius und einem in seiner Axe liegenden glühenden Platindraht in Luft überging. Diese Versuchsanordnung ist zur Aufsuchung von Ionisirungsspannungen des positiven und des negativen Ions besonders geeignet aus folgendem Grunde. Es werden bei ihr nicht im Gasinnern, sondern lediglich an der Oberfläche des glühenden Drahtes Ionen erzeugt; und zwar überwiegen hier bis zur Rotglut an Zahl die positiven Ionen, zwischen Hellrot- und Weissglut sind dagegen die positiven und negativen Ionen angenähert in gleicher Zahl vorhanden. Stellt man nun zwischen

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 919. 1902.
2) J. A. Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. p. 296. 1901.

Draht und Cylinder eine Spannungsdifferenz her, so werden die Ionen des einen Vorzeichens aus der ionisirten Oberflächenschicht auf einer sehr kurzen Wegstrecke an den Platindraht getrieben, die Ionen des anderen Vorzeichens durcheilen dagegen die ganze Strecke im Gas vom Draht bis zum Cylinder. Als Ionisatoren können darum im Gas nur die Ionen des zweiten Vorzeichens in Betracht kommen. Bei negativer Ladung des Drahtes kann man die Ionisirungsspannung der negativen, bei positiver Ladung diejenige der positiven Ionen

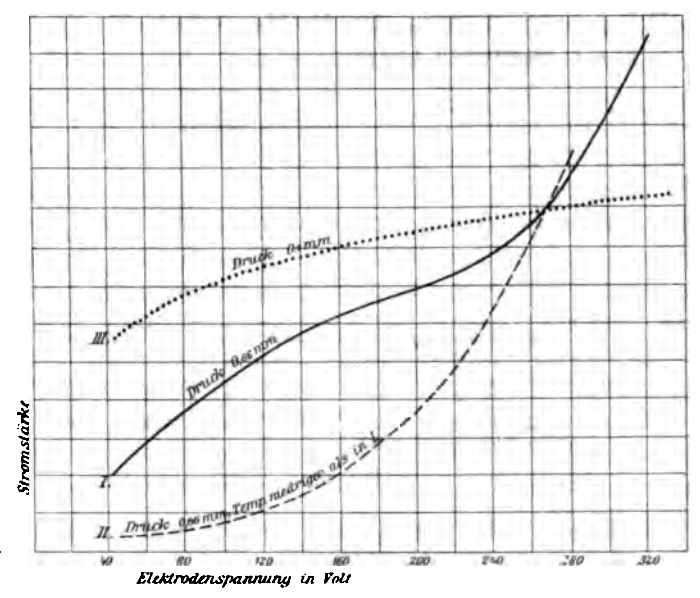


Fig. 5.

aufsuchen, beidesmal, indem man den Grenzwert der Elektrodenspannung zwischen der rein und der gemischt unselbständigen Strömung ermittelt.

Der experimentelle Befund Mc Clelland's bei negativer Ladung des Drahtes ist in Curven in der vorstehenden Fig. 5 eingetragen. Die Einheit der Stromstärke ist willkürlich und von Curve zu Curve verschieden.

Bei Curve I sieht Mc Clelland in dem Wendepunkt eine Andeutung des Zustandes der Sättigung und folgert darum,

dass bei dem zugehörigen Wert der Elektrodenspannung die Ionisirung durch den Stoss der negativen Ionen beginne. Indes hat die Ionisirung durch die negativen Ionen in Wirklichkeit schon bei viel niedrigerer Elektrodenspannung statt, wie Curve II und III ersehen lassen; nach Curve II liegt die Ionisirungsspannung der negativen Ionen in Luft gegen Aluminium etwas unter 40 Volt. In keiner der drei Curven ist die schwache, rein unselbständige Strömung zur Beobachtung gekommen; woher der Wendepunkt der Curve I rührt, vermag ich nicht zu sagen.

Bei positiver Ladung des Drahtes erhielt Mc Clelland die in Fig. 6 gegebenen Curven.

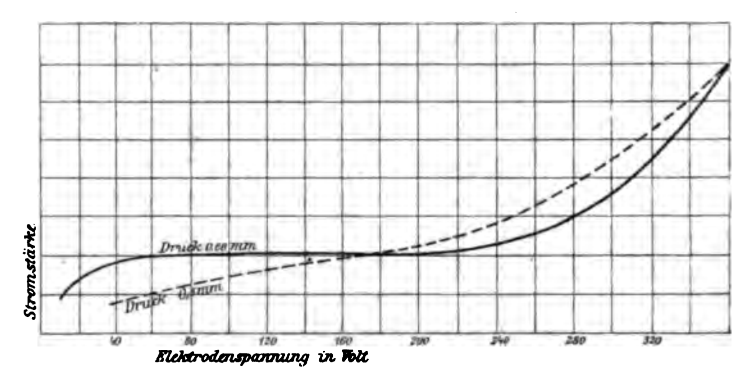


Fig. 6.

In diesem Falle treten nun die rein und die gemischt unselbständigen Strömungen klar auseinander. Der Grenzwert der Elektrodenspannung zwischen beiden liegt etwa bei 240 Volt. Diesen Wert haben wir als den ungefähren Wert der Ionisirungsspannung des positiven Ions in Luft gegen Aluminium zu betrachten. Dazu sei bemerkt, dass sich in einem Falle[1]) der normale Kathodenfall in Luft an Aluminium zu 240 Volt ergab.

Gegen die Reinheit der Versuche Mc Clelland's bei positiver Drahtladung könnte man den Einwand machen, dass durch die Bestrahlung des Aluminiumcylinders aus dessen

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3. p. 88. 1902.

Oberfläche negative Elektronionen frei werden und dann auf ihrer Wanderung nach dem Platindraht das Gas durch ihren Stoss ionisiren. Indes ist nach meiner Schätzung die Zahl dieser negativen Ionen sehr gering; dazu ist der vor ihnen von dem Cylinder weg selbst auf grosser Strecke durchlaufene Spannungsabfall klein.

Erklärt sei noch der verschieden starke Anstieg der Curven II und III in Fig. 5. Bei Curve II beträgt der Gasdruck $^2/_3$ mm, die Absorption der kinetischen Energie der negativen Ionen und damit die Ionisirung im Gas ist bei diesem Druck noch gross; bei dem kleinen Druck 0,1 mm (Curve III) erreicht dagegen eine grosse Zahl negativer Ionen den Aluminiumcylinder und giebt an diesen ihre Energie ab, ohne zuvor neutrale Gasteilchen getroffen und ionisirt zu haben. Wird der Druck noch weiter erniedrigt, so tritt die Ionisirung durch Ionenstoss noch mehr zurück, die Stromstärke wird dann nahezu unabhängig von der Elektrodenspannung bei grösseren Werten derselben und verzehrt in der Zeiteinheit nur diejenigen negativen Ionen, welche in der Zeiteinheit aus der Oberfläche des glühenden Drahtes frei werden. Als eine, wenn vielleicht auch nicht als die einzige Ursache des Freiwerdens dieser negativen Ionen haben wir die intensive Bestrahlung des Drahtes durch sein eigenes Licht zu betrachten; wie oben dargelegt wurde, ist analog auch der rein lichtelektrische Strom bei niedrigem Gasdruck unabhängig von der Stromstärke.

7. *Versuche von Kirkby.* — Mit einer ganz ähnlichen Anordnung der Elektroden, wie sie Mc Clelland benutzte, hat Kirkby[1]) die Ionisirung durch den Stoss positiver und negativer Ionen untersucht. Er ionisirte das ganze Gasvolumen zwischen Draht und Cylinder mit Röntgenstrahlen; dadurch ergaben sich verwickeltere Verhältnisse. Da sie bereits von Townsend und Kirkby theoretisch analysirt wurden, so ist es nicht nötig, hier darauf näher einzugehen; nur auf folgende zwei Dinge sei hingewiesen.

Als Grenzspannungen zwischen der rein und der gemischt unselbständigen Strömung giebt Kirkby folgende Zahlen an:

---

1) P. J. Kirkby, Phil. Mag. (6) 3. p. 212. 1902.

Druck in mm	Grenzspannungen in Volt	
	Obere Grenze	Untere Grenze
6,8	102	51
3,53	70	35
2,14	57	28
1,74	52	26
1,2	45	22
0,953	42	21
0,88	40	20
0,673	37	18
0,32	31	15
0,247	28	14
0,142	25	12

Kirkby sagt an einer Stelle: „Die positiven Ionen scheinen nicht dieselbe Wirkung (Ionisirung durch Stoss) hervorzubringen"; an einer anderen Stelle vermutet er indes eine solche Wirkung. Ich möchte dazu bemerken, dass seine Versuche den Eintritt der Ionisirung durch den Stoss positiver Ionen unzweifelhaft erkennen lassen. Nach den von ihm mitgeteilten Curven liegt die Ionisirungsspannung der positiven Ionen in Luft gegen Kupfer ungefähr bei 270 Volt.

Göttingen, April 1902.

(Eingegangen 25. April 1902.)

7. *Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung durch Ionenstoss;* *von J. Stark.*

I. Allgemeines.

1. *Einleitung.* — In vier Mitteilungen in diesen Annalen (Ann. d. Phys. 4. p. 402. 1901; 7. p. 417. 919. 1902; 8. p. 815. 1902) ist die Theorie der Ionisirung von Gasen durch Ionenstoss entwickelt worden. Die vorliegende Mitteilung soll zunächst eine Erweiterung dieser Theorie geben; sodann soll sie eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen erklären, welche ohne einen leitenden theoretischen Gesichtspunkt bereits angestellt wurden und nicht sicher gedeutet werden konnten; drittens soll sie neue Beziehungen vorhersagen und auf Einflüsse aufmerksam machen, welche in mehreren Untersuchungen bisher nicht genügend berücksichtigt wurden. Die vorliegende Mitteilung setzt die Kenntnis zweier früherer (Ann. d. Phys. 7. p. 417. 919. 1902) voraus.

2. *Temperaturgeschwindigkeit der neutralen Molecüle und Geschwindigkeit der ionisirenden Ionen.* — Es kann nicht oft genug betont werden, dass im Felde einer elektrischen Strömung die mittlere Geschwindigkeit der Ionen in Gasen grösser ist als diejenige der neutralen Molecüle. Fassen wir hier speciell die Geschwindigkeit derjenigen Ionen ins Auge, welche so grosse kinetische Energie besitzen, dass sie durch ihren Stoss neutrale Gasmolecüle zu ionisiren vermögen.

Die Ionisirungsspannung der negativen Elektronionen im Gasinnern beträgt ungefähr 40 Volt. Die Geschwindigkeit, die sie bei der freien Durchlaufung dieser Spannungsdifferenz gewinnen, besitzt den ungefähren Mittelwert $1,9 \cdot 10^8 \,\mathrm{cm\,sec}^{-1}$. Die Ionisirungsspannung der positiven Ionen liegt für die verschiedenen Gase zwischen 150 und 450 Volt, sie sei darum im Mittel gleich 300 Volt gesetzt; ausserdem sei für ε/μ als Grössenordnung $5 \cdot 10^3$ in elektromagnetischem Maasse angenommen. Als mittlere Geschwindigkeit der ionisirenden positiven Ionen ergiebt sich dann der Wert $8,6 \cdot 10^6 \,\mathrm{cm \cdot sec}^{-1}$.

In vielen elektrischen Strömungen durch ein Gas liegt die mittlere Temperatur t nur einige 100° über der Zimmertemperatur. Setzen wir $t = 255°$, also die absolute Temperatur $T = 546°$, so ergeben sich als mittlere Geschwindigkeiten der neutralen Gasmolecüle die Werte $3{,}68 . 10^5$ cm sec^{-1} für Wasserstoff, $9{,}8 . 10^4$ für Stickstoff, $9{,}2 . 10^4$ für Sauerstoff, $7{,}8 . 10^4$ für Kohlensäure.

Beim Vergleich der vorstehenden Zahlen mit den obigen ergiebt sich, dass *die mittlere Geschwindigkeit der ionisirenden positiven Ionen etwa 100 mal, diejenige der ionisirenden negativen Ionen etwa 1000 mal grösser ist als die mittlere Temperaturgeschwindigkeit der neutralen Gasmolecüle. Die neutralen Gasmolecüle können daher mit Bezug auf die schnell bewegten ionisirenden Ionen als ruhend betrachtet werden.*

3. *Einfluss der Temperatur auf die freie Weglänge der ionisirenden Ionen.* — Es sei betont, dass hier nicht allgemein von den Ionen in einer elektrischen Strömung, sondern speciell nur von den *ionisirenden* Ionen die Rede ist, welche jene grossen Geschwindigkeiten besitzen.

Erniedrigt man den Druck eines Gases bei constanter Temperatur, so nimmt proportional mit ihm die Dichte des Gases ab. Nun beobachtet man, dass bei gegebener Geschwindigkeit die mittlere freie Weglänge der Ionen umgekehrt proportional dem Gasdruck ist; darum dürfen wir die freie Weglänge der Ionen bei constanter Geschwindigkeit angenähert umgekehrt proportional der Dichte eines bestimmten Gases setzen.

Hält man den Druck eines Gases constant und erhöht die Temperatur, so nimmt die Dichte des Gases ab; diese kann bei grösserer Entfernung vom absoluten Nullpunkt umgekehrt proportional der absoluten Temperatur gesetzt werden. Solange nun die absolute Temperatur eines Gases nicht 10 bis 20 mal grösser (etwa 2700°) gemacht wird als die absolute Zimmertemperatur, solange ist die mittlere Temperaturgeschwindigkeit der neutralen Molecüle klein, verglichen mit der Geschwindigkeit der ionisirenden Ionen, solange ist darum die freie Weglänge dieser Ionen unabhängig von der Geschwindigkeit und Temperatur der neutralen Gasmolecüle und lediglich abhängig von der Dichte des Gases. *Bei constantem Gasdruck*

ist deshalb die freie Weglänge der ionisirenden Ionen für ein bestimmtes Gas angenähert proportional der absoluten Temperatur; hinsichtlich der freien Weglänge der ionisirenden Ionen ist Temperaturerhöhung äquivalent mit Erniedrigung des Gasdruckes, wenn nur durch beide Processe dieselbe Gasdichte hergestellt wird.

Einer Zunahme ∂T der absoluten Temperatur entspricht eine äquivalente Abnahme ∂p des Gasdruckes gemäss der Gleichung:

$$\partial p = -\frac{p}{T}\,\partial T.$$

Für $T = 273^0$ (also $t = 0^0$) entspricht 1^0 Temperaturerhöhung einer Erniedrigung des Druckes um 0,366 Proc., für $T = 100^0$ also $t = -173^0$ um 1 Proc., für $T = 600^0$ also $t = 327^0$ um 0,1667 Proc.

4. *Einfluss der Temperatur auf den Spannungsabfall in einer Ionisirungspartie.* — Es wurde bereits in einer früheren Mitteilung dargelegt, dass mit steigender absoluter Temperatur die Ionenenergie und damit auch die Ionisirungsarbeit (Ionisirungsspannung) abnimmt. Diese Abnahme ist indes bis zur Hellrotglut gering.

Von diesem Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung durch Veränderung der Ionenenergie sei hier nicht die Rede. Er sei im Folgenden für die in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen vernachlässigt. In dieser Mitteilung sei von dem zweiten Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung durch Ionenstoss die Rede, von dem Einfluss durch Veränderung der freien Weglänge der ionisirenden Ionen.

Damit in irgend einer Partie eines selbständig durchströmten Gases Ionisirung durch Ionenstoss erfolgen kann, muss dort der Abfall der Spannung so gross sein, dass auf die mittlere freie Weglänge der ionisirenden Ionen deren Ionisirungsspannung zu liegen kommt. Vergrösserung der freien Weglänge (Verringerung der Gasdichte) erlaubt eine Verkleinerung des Spannungsabfalles. Die freie Weglänge kann entweder bei constanter Temperatur durch Erniedrigung des Druckes oder bei constantem Druck durch Erhöhung der Temperatur vergrössert werden. *Bei constantem Druck hat darum eine Erhöhung der Temperatur in einer Ionisirungspartie eine Erniedrigung des Spannungsabfalles zur Folge*; der Spannungs-

abfall auf der freien Weglänge bleibt hierbei derselbe, der Spannungsabfall auf der Längeneinheit (Spannungsgefälle, Kraft) wird dagegen kleiner.

5. *Einfluss der Temperatur auf die Absorption kinetischer Energie der Ionen.* — Indem die im elektrischen Felde bewegten Ionen auf neutrale Gasteilchen stossen, geben sie an diese kinetische Energie ab; die neutrale Gasmasse absorbirt also kinetische Energie der elektrisch bewegten Ionen. Bei genügender Grösse der kinetischen Energie der Ionen ist ihre Absorption mit einer Ionisirung der neutralen Gasmasse verbunden. Das elektrische Leuchten eines durchströmten Gases ist ebenfalls eine Folge der Absorption kinetischer Ionenenergie.

Die Absorption kinetischer Ionenenergie ist nun für ein bestimmtes Gas bei constanter Ionengeschwindigkeit angenähert proportional der Dichte des Gases. Da diese bei constanter Temperatur proportional dem Gasdruck ist, so nimmt die Absorption proportional mit dem Gasdruck ab. Bei constantem Druck ist weiter die Gasdichte angenähert umgekehrt proportional der absoluten Temperatur; darum *nimmt in einem Gasvolumen die Absorption kinetischer Ionenenergie und mit ihr die Ionisirung und das elektrische Leuchten ab, wenn die Temperatur in dem betreffenden Volumen bei constantem Druck erhöht wird.* Aus diesem Satz ergiebt sich als Specialfall die Folgerung, dass *der Absorptions- oder Zerstreuungscoefficient eines Gases für Kathodenstrahlen bei constantem Gasdruck mit steigender Temperatur abnimmt; dagegen bei constanter Gasdichte, also variablem Druck, in weiten Grenzen unabhängig von der Temperatur ist.*

II. Einfluss der Temperatur auf die Anfangs- und Minimalspannung der elektrischen Selbstentladung.

1. *Allgemeines.* — Wie in der ganzen Mitteilung, so sehen wir auch hier ab von dem Einfluss der Temperatur auf die Ionenenergie und fassen ausschliesslich den Einfluss auf die freie Weglänge der ionisirenden Ionen ins Auge. Ist V_a die Spannung der Entladeelektrode, V_0 diejenige der anderen Elektrode, ΔV_m die Ionisirungsspannung des positiven Ions an der Entladeelektrode, λ_p die mittlere freie Weglänge des positiven Ions, so wird die Anfangsspannung der Selbst-

entladung durch folgende Gleichung (Ann. d. Phys. 7. p. 924. 1902) definirt:

$$V_a = \Delta V_m + V(\lambda_p) - V_o.$$

Bleibt das Feld sich ähnlich, wenn irgend eine Grösse, beispielsweise die Gasdichte, verändert wird, so lässt sich die Anfangsspannung auch durch folgende Gleichung (Ann. d. Phys. 7. p. 929. 1902) definiren:

$$V_a = \Delta V_m \frac{f_e - f_0}{f_e - f(\lambda_p)}.$$

Hierin ist f lediglich eine Function der Coordinaten, $f(\lambda_p)$ wird kleiner, wenn λ_p wächst. Nun wächst λ_p nahezu angenähert mit der absoluten Temperatur, wenn bei constantem Gasdrnck an der Entladeelektrode die Temperatur erhöht und somit die Gasdichte erniedrigt wird; es wird dann die Differenz $f_e - f(\lambda_p)$ grösser und darum V_a kleiner. *Wenn also bei constantem Gasdruck die Temperatur an der Entladeelektrode erhöht wird, so nimmt die Anfangsspannung der Selbstentladung ab. Dagegen bleibt sie constant, wenn bei constantem Volumen, also bei constanter Gasdichte, die Temperatur verändert wird.*

Da *die Minimalspannung der Selbstentladung* durch ganz ähnliche Gleichungen wie die Anfangsspannung definirt ist, so *nimmt auch sie ab, wenn in ihren Ionisirungspartien bei constantem Gasdruck die Temperatur erhöht wird.*

In der oben angeführten Mitteilung wurde dargelegt, dass die Differenz zwischen Anfangs- und Minimalspannung um so grösser ist, je mehr sich das statische Feld von dem dynamischen unterscheidet. Secundär wird dieser Unterschied dann noch vergrössert, wenn durch die Selbsterhitzung der Entladung die Temperatur an der Entladeelektrode und damit λ_p vergrössert wird.

2. *Versuche von Overbeck*[1] *und Bichat.*[2]) — Overbeck hat einem dünnen galvanisch erhitzbaren Platindraht einen geladenen Leiter (Scheibe oder Kugel) gegenübergestellt und für verschiedene Temperaturen des Drahtes die Anfangsspannung der Selbstentladung bestimmt. Entladeelektrode war hierbei der

1) A. Overbeck, Wied. Ann. **60.** p. 193. 1897.

2) E. Bichat, Ass. Franc. Nancy **15.** p. 248. 1886.

Platindraht; die Temperaturerhöhung beschränkte sich auf die unmittelbar an ihr liegende Gasschicht; der Gasdruck blieb constant. Overbeck kam hierbei zu folgenden Resultaten.

Bei gleicher Temperatur ist die Anfangsspannung grösser, wenn der Draht Anode, als wenn er Kathode ist. Dies entspricht dem Verhalten der Anfangs- und Minimalspannung des Spitzenstromes und erklärt sich aus dem Unterschied der Ionisirungsspannungen des positiven Ions gegen das Gasinnere und gegen das Elektrodenmetall (Ann. d. Phys. 7. p. 925. 1902).

Zweitens fand Overbeck, dass die Anfangsspannung mit steigender Temperatur des Drahtes abnimmt, mag dieser Anode oder Kathode sein. Dieses Resultat ist nach den obigen Darlegungen zu erwarten. Um die Grössenordnung des Einflusses der Temperatur in diesem Falle zu zeigen, sei aus Overbeck's Abhandlung folgende Tabelle über die Anfangsspannung in Volt (Platindraht 0,1 mm Durchmesser) mitgeteilt.

Temperatur	Draht Anode	Draht Kathode
20°	6170	6030
110	5190	5120
220	4350	3860
320	3790	3230
380	3510	2880

Bichat hat mittels eines elektrischen Flugrades besonderer Construction die Anfangsspannung des Spitzenstromes an dünnen, galvanisch erhitzbaren Drähten untersucht und Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die Anfangsspannung angestellt. Er fand, dass diese für den positiven wie negativen Spitzenstrom abnimmt, wenn die Temperatur von dessen Elektrode steigt.

3. *Veränderung der Minimalspannung des Spitzenstromes durch Erwärmung.* — Was oben allgemein von der Anfangsspannung der Selbstentladung gesagt wurde, gilt auch von der Anfangs- und Minimalspannung des Spitzenstromes; beide nehmen ab, wenn bei constantem Gasdruck die Temperatur erhöht wird; bei der Bestimmung derselben muss immer die Temperatur berücksichtigt werden.

Nach Warburg[1]) lässt sich beim Spitzenstrom die Beziehung zwischen Stärke i und Elektrodenspannung V durch die Gleichung $i = k \, . \, V \, . \, (V - M)$ darstellen, wo k eine Constante, M die Minimalspannung bedeutet. Nun ist an der Spitze die Stromdichte und der Spannungsabfall gross; deshalb erwärmt sich unmittelbar an ihr das Gas. Die Folge dieser Erwärmung ist eine Vergrösserung der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen unmittelbar an der Spitze; lässt man darum einige Zeit einen starken Strom aus der Spitze treten und bestimmt man dann rasch durch Verkleinerung der Stromstärke die Minimalspannung, so erhält man einen um so kleineren Wert, je stärker und länger zuvor der Strom floss. Dies hat in der That Tamm[2]) gefunden. Indem so der Spitzenstrom das Gas an der Spitze erwärmt, wird M eine Function seiner Stärke. Zu stärkeren Strömen gehört eine kleinere Minimalspannung (M_k) als zu schwachen (M_g). Nach Tamm erhält man für einen ziemlich grossen Bereich eine genügend genaue Darstellung der Beobachtungen durch die Warburg'sche Formel, wenn man in diese für M den Mittelwert $(M_g + M_k)/2$ einführt. Setzt man durch einen Ventilator das Gas in einem Spitzenstrom in Bewegung, kühlt es also unmittelbar an der Spitze ab, so zeigt sich der Einfluss der Stromstärke auf die Minimalspannung nicht mehr.

4. *Einfluss der Temperatur auf die Funkenspannung.* — Da die Funkenspannung eine Anfangsspannung einer Selbstentladung ist, so gelten von ihr die Sätze, die oben über diese ausgesprochen wurden. *Bei constantem Volumen, also bei constanter Dichte des Gases im Funkenraum, ist die Funkenspannung innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Temperatur.* Dieser Satz wurde bereits von Harris[3]) und Cardani[4]) experimentell gefunden.

Wenn bei constantem Gasdruck die Temperatur in dem Funkenraum vergrössert wird, so nimmt die Funkenspannung ab; die Abnahme ist ebenso gross, wie wenn die gleiche Erniedrigung der Dichte durch Verminderung des Druckes bei constanter Tem-

---

1) E. Warburg, Wied. Ann. 67. p. 7. 1899.
2) F. Tamm, Ann. d. Phys. 6. p. 259. 1901.
3) W. S. Harris, Phil. Trans. 1834. p. 230.
4) P. Cardani, Rend. dei Lincei (1) 4. p. 44. 1888.

peratur hergestellt wird. Heydweiller[1]) hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei Bestimmung der Funkenspannung die Temperatur berücksichtigt werden muss; nach seiner Angabe wird die Funkenspannung bei gewöhnlichem Barometerstand um 1 Proc. kleiner, wenn die Zimmertemperatur um 3° steigt. Auch von Borgesius[2]) wurde auf diese Abhängigkeit von der Temperatur aufmerksam gemacht. Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die Funkenspannung bei constantem Gasdruck wurden angestellt von Macfarlane[3]), Baille[4]) und Emo.[5]) Sie fanden, dass die Funkenspannung mit steigender Temperatur abnimmt und als quadratische Function derselben dargestellt werden kann. Wie sie in grösseren Bereichen nicht umgekehrt proportional dem Gasdruck bei constanter Temperatur gesetzt werden kann, so ist nach unseren Darlegungen auch nicht umgekehrte Proportionalität zur absoluten Temperatur bei constantem Druck zu erwarten, da die freie Weglänge der Ionen in der Gleichung der Anfangsspannung (p. 833) im allgemeinen implicit auftritt.

Pandolfi[6]) hat eine mit verdünntem Gas gefüllte Röhre in ihrer ganzen Ausdehnung in einem Oelbad erhitzt und bei verschiedenen Temperaturen den Gasdruck gemessen, bei welchem die elektrische Strömung gerade eintreten konnte. Er fand, dass dieser Druck zunimmt, wenn die Temperatur des Gases steigt. Auch diese Beobachtung erklärt sich aus der Vergrösserung der mittleren freien Weglänge der ionisirenden Ionen durch die Temperatur. In Pandolfi's Versuchen blieb nämlich bei steigender Temperatur der Gasdruck nahezu constant; die Gasdichte nahm darum ab; ohne dass die Anfangsspannung für eine bestimmte Gasdichte verändert wurde, konnte darum die Abnahme der Dichte infolge der Erwärmung compensirt werden durch eine entsprechend grosse Zunahme des Gasdruckes.

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 213. 1893.
2) A. H. Borgesius, Metingen van de potentialverschillen, Diss. p. 73. Groningen 1892.
3) A. Macfarlane, Phil. Mag. (5) 10. p. 399. 1880.
4) J. B. Baille, Ann. de chim. et phys. (5) 29. p. 187. 1883.
5) A. Emo, Beibl. 7. p. 724. 1883.
6) M. Pandolfi, Nuovo Cimento 5. p. 89. 1897.

In den vorstehenden Versuchen ist das Gas im ganzen Funkenraum auf eine höhere Temperatur gebracht. Nach der hier vertretenen Theorie der elektrischen Selbstentladung *muss die Funkenspannung auch dann erniedrigt werden, wenn das Gas nur unmittelbar an der Oberfläche der Entladeelektrode, nicht im übrigen Funkenraum auf eine höhere Temperatur gebracht wird;* es ist ja für die Grösse der Anfangsspannung die freie Weglänge der positiven Ionen gerade an der Entladeelektrode ausschlaggebend. In der That wird nach den Versuchen von Herwig[1]), Macfarlane[2]) und Wesendonck[3]) die Funkenspannung beträchtlich erniedrigt, wenn man bei constantem Druck die eine Elektrode (Entladeelektrode) erwärmt.

III. Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung in der positiven Lichtsäule.

1. *Allgemeines.* — In der positiven Lichtsäule sind ausschliesslich die negativen Elektronionen als Ionisatoren wirksam. Für grosse Querschnitte und kleine Aenderungen der Stromstärke gilt bei constanter Temperatur mit Annäherung (Ann. d. Phys. **7.** p. 427. 1902) für die ungeschichtete Lichtsäule

$$\frac{k}{p} \cdot \frac{d\,V}{d\,x} = \varDelta\,V_m = \text{const.}$$

Hierin ist k eine Constante, p der Gasdruck, $d\,V/d\,x$ das Spannungsgefälle, $\varDelta\,V_m$ die Ionisirungsspannung der negativen Ionen im Gasinnern. Bezeichnet s die Gasdichte, so lässt sich statt der vorstehenden Formel folgende allgemeinere aufstellen.

$$\frac{\varkappa}{s} \cdot \frac{d\,V}{d\,x} = \frac{\varkappa}{s_0} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{d\,V}{d\,x} = \varDelta\,V_m = \text{const.}$$

Bei constanter Temperatur gilt

$$s = s_0 \frac{p \,.\, \varkappa_1}{p_0},$$

wo $p_0 = 760$ mm ist; bei constantem Druck gilt

$$s = s_0 \frac{273 \,.\, \varkappa_2}{T},$$

1) H. Herwig, Pogg. Ann. **159.** p. 565. 1876.
2) A. Macfarlane, Phil. Mag. (5) **10.** p. 398. 1880.
3) K. Wesendonck, Wied. Ann. **30.** p. 1. 1887.

wo T wieder die absolute Temperatur bedeutet. Darum ergiebt sich

$$\frac{dV}{dx} = \frac{C}{T},$$

d. h. *bei constantem Gasdruck ist bei Innenionisirung in der positiven Lichtsäule das Spannungsgefälle umgekehrt proportional der absoluten Temperatur an der betreffenden Stelle.*

2. *Erhitzung der ganzen Stromröhre.* — Zwischen einer Stromröhre und den Pumpgefässen sei die Communication unterbrochen; das verdünnte Gas in der Stromröhre soll sich nicht ausdehnen können. Erhitzt man in diesem Falle die ganze Stromröhre, so bleibt die Gasdichte und damit die freie Weglänge der negativen ionisirenden Elektronionen und folglich auch der Spannungsabfall constant. *Bei constanter Gasdichte ist darum das Spannungsgefälle in der positiven ungeschichteten Lichtsäule unabhängig von der Temperatur.*

Erhitzt man die Stromröhre, während sie in Verbindung steht mit den Pumpgefässen, *erhöht man also bei constantem Gasdruck die Temperatur, so nimmt in der positiven Lichtsäule die Gasdichte ab, die freie Weglänge der negativen Elektronionen wird grösser, das Spannungsgefälle darum kleiner.* Die zwei vorstehenden Sätze sind bereits von G. C. Schmidt[1]) auf experimentellem Wege gefunden worden.

3. *Partielle Erhitzung, Verlängerung einer positiven Schicht.* — Erhitzt man nur eine einzelne Partie der ungeschichteten Lichtsäule durch einen in sie tauchenden Heizkörper, so steigt in dessen Umgebung die Temperatur bei nahezu constantem Gasdruck. *An einer partiell erhitzten Stelle der ungeschichteten positiven Lichtsäule nimmt darum das Spannungsgefälle mit steigender Temperatur des Heizkörpers ab.* Auch diese Folgerung ist bereits experimentell bestätigt worden.[2])

Lässt man einen Heizkörper in eine positive Schicht tauchen, so wächst deren Länge mit steigender Temperatur.[3]) Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaassen. Die Länge

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **1.** p. 625. 1900.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **3.** p. 228. 1900.

3) K. Wesendonck, Wied. Ann. **26.** p. 81. 1885; J. Stark, Ann. d. Phys. **3.** p. 236. 1900.

der positiven Schicht stellt eine obere Grenze der mittleren freien Weglänge der negativen Elektronionen unter den gegebenen Verhältnissen dar (Ann. d. Phys. 7. p. 429. 1902). *Durch die partielle Erhitzung einer Schicht wird in ihr die Gasdichte verringert und damit die freie Weglänge der Ionen und die Schichtlänge vergrössert.*

4. *Thermische Auslöschung des elektrischen Leuchtens.* — Lässt man einen Heizkörper in eine leuchtende Gaspartie (positive Lichtsäule, positive Schicht, negative Glimmschicht) tauchen, so erlischt bei Weissglut in seiner Nähe das elektrische Leuchten. Diese Erscheinung ist von mehreren Seiten[1]) beobachtet worden. Ihr wurde eine principielle Bedeutung für die Beurteilung des elektrischen Leuchtens beigemessen. Diese besitzt sie indes in Wirklichkeit nicht; sie erklärt sich vielmehr einfach in folgender Weise.

Das elektrische Leuchten kommt durch Absorption von kinetischer Ionenenergie im Gase zu stande; wo die Absorption gering ist, da ist auch das Leuchten schwach. Nun ist die Absorption um so kleiner, je geringer die Gasdichte ist. *Durch die partielle Erhitzung bei constantem Druck nimmt aber die Gasdichte in der Nähe des Heizkörpers mit steigender Temperatur ab und mit ihr darum die Absorption kinetischer Ionenenergie und das elektrische Leuchten.*

IV. Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung im negativen Glimmlicht.

1. *Einfluss der Temperatur auf die Länge und Grundfläche des negativen Glimmlichtes.* — Das negative Glimmlicht stellt eine zweifache Ionisirungspartie dar; in der ersten Kathodenschicht sind die auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen als Ionisatoren wirksam, in der negativen Glimmschicht die von der Kathode wegfliegenden negativen Elektronionen (Kathodenstrahlen). Beide Ionenarten besitzen eine grosse Ge-

1) H. Faye, Compt. rend. 1. p. 894. 960. 1860; W. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 120. 1884; E. Goldstein, Wied. Ann. 24. p. 86. 1885; K. Wesendonck, Wied. Ann. 26. p. 81. 1885; J. Stark, Ann. d. Phys. 1. p. 424. 1900; 3. p. 243. 1900.

schwindigkeit; für beide gelten darum unsere allgemeinen Ausführungen über den Einfluss der Temperatur auf die Ionisirung; es ist bei constantem Gasdruck eine Temperaturerhöhung äquivalent einer Druckerniedrigung.

Wie bei Erniedrigung des Gasdruckes bei constanter Temperatur, so *nimmt die Länge der negativen Glimmschicht zu, wenn bei constantem Gasdruck und constantem Kathodenfall die Dichte des Gases an der Kathodenoberfläche durch Temperaturerhöhung verringert wird*, sei es durch partielle Erhitzung der Kathode, sei es durch Erhitzung der ganzen Röhre. Die Kathodenstrahlen können um so tiefer in den Gasraum eindringen, je mehr in diesem durch die Temperaturerhöhung oder Dichteerniedrigung ihre Absorption verringert wird.

Ist noch nicht die ganze Kathode mit negativem Glimmlicht bedeckt, ist also der Kathodenfall normal, so wächst bei constanter Stromstärke und Temperatur sowohl die Grundfläche des negativen Glimmlichtes, wie die Länge des Kathodendunkelraumes mit sinkendem Druck. Dies ist eine bekannte Erscheinung. Ueber den Einfluss der Temperatur lassen sich aus den oben abgeleiteten allgemeinen Sätzen folgende Schlüsse ziehen. *Bei normalem Kathodenfall und constantem Gasdruck wächst die Grundfläche des negativen Glimmlichtes und die Länge des Kathodendunkelraumes, wenn die Temperatur des Gases an der Kathodenoberfläche erhöht wird.* G. C. Schmidt (l. c.) hat in der That beobachtet, dass die Grundfläche des negativen Glimmlichtes an einer Drahtkathode grösser wird, wenn man diese galvanisch erhitzt. Die Vergrösserung der Länge des Kathodendunkelraumes durch galvanische Erhitzung der Kathode konnte ich gelegentlich früherer Versuche beobachten. *Bei Untersuchung der Abhängigkeit der Grundfläche des negativen Glimmlichtes und der Länge des Kathodendunkelraumes muss auf die Selbsterhitzung durch den Strom an der Kathode Rücksicht genommen werden.*

2. *Einfluss der Temperatur auf den Kathodenfall.* — Da eine Temperaturerhöhung wie eine Druckerniedrigung wirkt und da der *normale Kathodenfall* unabhängig vom Gasdruck ist, so muss er *innerhalb weiter Grenzen auch unabhängig von der Temperatur sein.* Dies hat in der That G. C. Schmidt (l. c.) gefunden.

Der abnormale Kathodenfall nimmt dagegen rasch zu, wenn bei constanter Temperatur der Gasdruck erniedrigt wird. Das von mir aufgestellte Kathodenfallgesetz

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \varkappa . p . f)^{1/2}$$

(Physik. Zeitschr. **3.** p. 88. 1901) hat Constanz der Temperatur zur Voraussetzung. *Erhöht man bei constantem Gasdruck die Temperatur an der Kathode, so nimmt mit ihr der abnormale Kathodenfall zu, gemäss der Abnahme der Gasdichte.* Auch diese Folgerung ist bereits auf experimentellem Wege gefunden worden. Bei Benutzung eines Kohlenfadens als Kathode und vollständiger Bedeckung desselben mit Glimmlicht beobachtet man eine um so grössere Abnahme der Stromstärke, je höher man die Kathode durch galvanische Erhitzung temperirt. Hieraus ist auf eine Erhöhung des Kathodenfalles zu schliessen.[1])

Wie bei der Bestimmung von Anfangs-, Funken- und Minimalspannungen und des Spannungsgefälles in der positiven Lichtsäule hat man auch bei der Untersuchung des abnormalen Kathodenfalles nicht bloss auf die gegebene Temperatur, sondern auch auf die Temperaturerhöhung durch die Selbsterhitzung der elektrischen Strömung Rücksicht zu nehmen. In meinen Messungen über den Kathodenfall (Physik. Zeitschr. **3.** p. 88. 1901) suchte ich die Erhöhung des Kathodenfalles durch die Selbsterhitzung dadurch zu vermeiden, dass ich die Messungen schnell und unmittelbar nach Stromschluss vornahm.

Göttingen, den 15. Mai 1902.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **3.** p. 235. 1900.

(Eingegangen 18. Mai 1902.)

8. *Magnetische Drehung der Polarisationsebene innerhalb eines Absorptionsstreifens; von A. Schmauss.*

(Hierzu Taf. VII, Figg. 1—8.)

Hr. Prof. Voigt hatte die Güte, sowohl in einer Abhandlung[1]) als in einer persönlichen Mitteilung, mir Gesichtspunkte anzugeben, nach denen die früheren Messungen[2]) über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand fortzuführen waren. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Voigt auch an dieser Stelle dafür vielmals zu danken.

Die Messungen, über die in Kürze berichtet werden möge, sind nach der bereits früher benutzten Methode ausgeführt.[3]) Da man, wie ich hier nachtragen möchte, zur Einstellung auf den fehlenden Interferenzstreifen kein Fadenkreuz verwenden kann, schneidet man mit der Ocularblende aus dem Spectrum einen Teil von solcher Breite aus, dass man z. B. fünf oder sieben Interferenzstreifen — je nach Empfindlichkeit des Auges in einem Gebiet des Spectrums — im Gesichtsfeld hat. Bei richtiger Einstellung stehen dann zu beiden Seiten der hellen Stelle zwei oder drei Interferenzstreifen.

Es folgen die Tabellen der Drehungswinkel der Lösungen von Lackmus (mit einem Absorptionsstreifen) und Anilinblau (mit zwei Absorptionsstreifen) in Wasser, sowie des Didymglaswürfels bei vier Feldstärken.

Die Feldstärken sind: I. 2800, II. 5400, III. 8000, IV. 10000 C.G.S.-E. Die Temperatur, bei welcher gemessen wurde, war 15^0. λ bedeutet die Wellenlänge in den üblichen Einheiten, ϱ die Drehungswinkel für die darüberstehende Wellenlänge. Die Absorptionsgebiete sind in den Tabellen durch stärkeren Druck hervorgehoben.

Genauigkeit: Beispiel einer Reihe von Einstellungen: $1{,}80^0$, $1{,}82^0$, $1{,}79^0$.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. p. 784. 1901.

2) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 2. p. 280. 1900.

3) l. c. p. 284ff.

Dispersion für reines Wasser (Schichtdicke 1 cm).

	λ =	658	642	627	614	599	587	573	562	551	541	532
I.	ϱ =	0,48°	0,51°	0,55°	0,58°	0,61°	0,64°	0,68°	0,71°	0,74°	0,77°	0,79°
II.	ϱ =	0,85	0,91	0,95	1,00	1,06	1,11	1,17	1,22	1,28	1,32	1,36
IV.	ϱ =	1,32	1,39	1,46	1,56	1,64	1,73	1,81	1,89	1,97	2,05	2,11
III.	ϱ =	1,74	1,83	1,91	2,01	2,12	2,23	2,35	2,47	2,57	2,66	2,74

1.

A. Lackmuslösung (in 150 g Wasser 1 g Lacmus gelöst).

	λ =	658	648	639	630	621	612	604	597	589	581	573
I.	ϱ =	0,49°	0,52°	0,55°	0,57°	0,58°	0,64°	0,68°	0,54°	0,56°	0,60°	0,63°
II.	ϱ =	0,88	0,92	0,95	0,99	1,02	1,08	1,10	1,01	1,06	1,10	1,15
III.	ϱ =	1,34	1,39	1,44	1,50	1,57	1,66	1,68	1,62	1,67	1,73	1,80
IV.	ϱ =	1,76	1,83	1,88	1,94	2,01	2,11	2,17	2,12	2,18	2,26	2,35

B. Drehungswinkel für Lackmus allein (δ).
(Von obigen Werten für die Lösung sind die Werte für das Lösungsmittel subtrahirt.)

	λ =	658	648	639	630	621	612	604	597	589	581	573
I.	δ =	+0,02°	+0,02°	+0,02°	+0,03°	+0,03°	+0,05°	+0,09°	−0,07°	−0,07°	−0,05°	−0,05°
II.	δ =	+0,02	+0,02	+0,03	+0,04	+0,05	+0,07	+0,07	−0,05	−0,04	−0,03	−0,03
III.	δ =	+0,02	+0,03	+0,03	+0,05	+0,07	+0,09	+0,07	−0,03	−0,03	−0,02	−0,02
IV.	δ =	+0,02	+0,03	+0,03	+0,05	+0,08	+0,10	+0,09	−0,02	−0,02	−0,01	−0,01

2.

A. Anilinblaulösung.

(In 1 Gewichtsteil der Lösung ca. 0,00008 Gewichtsteile Anilin; die Lösung ist schwach angesäuert).[1])

λ =	630	621	612	604	597	589	581	573	566	559	553	547	541	532
I. ϱ =	0,55°	0,57°	0,62°	0,72°	0,55°	0,58°	0,65°	0,74°	0,76°	0,72°	0,70°	0,72°	0,76°	0,82°
II. ϱ =	0,95	0,98	1,05	1,14	1,00	1,06	1,17	1,25	1,27	1,24	1,23	1,26	1,31	1,39
III. ϱ =	1,46	1,52	1,58	1,74	1,62	1,67	1,80	1,89	1,91	1,91	1,93	1,98	2,05	2,15
IV. ϱ =	1,91	1,98	2,06	2,22	2,17	2,21	2,36	2,44	2,46	2,47	2,50	2,57	2,65	2,80

B. Drehungswinkel für Anilinblau allein (δ).

(Von obigen Werten für die Lösung sind die Werte für das Lösungsmittel subtrahirt.)

λ =	630	621	612	604	597	589	581	573	566	559	553	547	541	532
I. δ =	+0,01°	+0,01°	+0,04°	+0,10°	−0,07°	−0,05°	−0,01°	+0,06°	+0,07°	+0	−0,05°	−0,03°	−0,01°	+0,03°
II. δ =	+0,01	+0,02	+0,05	+0,10	−0,06	−0,04	+0,04	+0,08	+0,07	+0,01°	−0,04	−0,03	−0,01	+0,03
III. δ =	+0,01	+0,02	+0,03	+0,13	−0,04	−0,05	+0,03	+0,08	+0,06	+0	−0,03	−0,02	−0	+0,04
IV. δ =	+0,02	+0,03	+0,05	+0,14	+0,03	+0	+0,08	+0,10	+0,04	+0,01	−0,04	−0,02	−0	+0,05

1) Die Farbe wird durch Zusatz einiger Tropfen HCl intensiver und zugleich beständiger.

3.

Drehung im Didymglaswürfel. Dicke 1,4 cm.

λ =	648	639	630	. . . .	551	547	543
I. ϱ =	1,27°	1,36°	**1,51°**		**1,51°**	1,60°	1,75°
II. ϱ =	2,35	2,50	**2,68**		**3,13**	3,28	3,46
III. ϱ =	3,31	3,49	**3,73**		**4,66**	4,87	5,05
IV. ϱ =	4,21	4,45	**4,72**		**6,07**	6,25	6,46

λ =	539	535	. . . .	521	518	515	509	499
I. ϱ =	1,87°	**2,05°**		**1,96°**	2,02°	2,08°	2,20°	2,50°
II. ϱ =	3,64	**3,85**		**3,79**	3,85	3,91	4,12	4,48
III. ϱ =	5,26	**5,47**		**5,47**	5,56	5,68	5,86	6,28
IV. ϱ =	6,70	**6,97**		**7,06**	7,15	7,30	7,54	8,02

Aus den Tabellen oder den beigegebenen Curven (vgl. Taf. VII) folgen zwei Erscheinungen: Einmal das nur geringe Ansteigen der maximalen Drehung innerhalb eines Absorptionsstreifens, wenn die Feldstärke erhöht wird. Hr. Voigt hat das bereits aus der Theorie[1]) gefolgert. Für den Betrag der maximalen Drehung gilt die Formel

$$\bar{\varrho} = \frac{\omega_0 \, l \, \varepsilon_i \, c_i \, R}{\gamma \, v^2 \, \vartheta_i' \left(\sqrt{c_i^2 R^2 + \vartheta_i'^2} + \vartheta_i'\right)}.$$

Wenn, wie Hr. Voigt zeigte, $c_i R$ gross ist gegen ϑ_i', ist $\bar{\varrho}$ von der Feldstärke fast unabhängig.

Ferner zeigt sich die Abnahme der *negativen* Drehung mit wachsender Feldstärke. Auch dieses Resultat hat Hr. Voigt aus der Theorie abgeleitet.[2])

Besonders deutlich tritt das, wie ich glaube, an dem Didymglas hervor. Dasselbe besitzt zwei Paare schmaler Absorptionsstreifen, für welche, wie früher gezeigt, die Anomalien viel bedeutender sind, als für breite. Da die Messungen für diese schmalen Absorptionsstreifen nur sehr schwierig und doch nicht mit der gewünschten Genauigkeit auszuführen waren, wurden die Drehungen vor und nach den Streifen möglichst

1) W. Voigt, Wied. Ann. **67.** p. 354. 1899.
2) W. Voigt, Ann. d. Phys. **6.** p. 792. 1901.

genau bestimmt. Die zusammengehörigen Curvenstücke sind mit den gleichen römischen Ziffern bezeichnet. Während bei I der absorbirende Bestandteil die Drehung des Lösungsmittels (des Glases) bei 2′ (vgl. Taf. VII, Fig. 3) auf denselben Wert wie vor dem Absorptionsgebiet (2), bei 3′ unter 3 herabzudrücken vermag, rücken mit steigender Feldstärke die Punkte 2′ und 3′ immer höher als die entsprechenden Punkte 2 und 3. Wieviel bedeutender die Anomalien bei schmalen Absorptionsstreifen sind, kann man auch hier sehen, wenn man die Stellen 3 3′ mit den Stellen 2 2′ vergleicht.

Bei der Lackmus- und Anilinblaulösung ist die Abnahme der negativen Drehung zwar nicht so bedeutend, aber wie ich glaube überzeugend.

Die vorliegenden Messungen ergeben also die experimentelle Bestätigung zweier Schlüsse, die Hr. Voigt aus seiner Theorie der magneto-optischen Erscheinungen gezogen hat:

1. Die maximale Drehung in einem Absorptionsgebiet ist von der Feldstärke fast unabhängig.

2. Die im Innern eines Absorptionsstreifens stattfindende *negative* Drehung nimmt mit wachsender Feldstärke ab.

München, Physik. Inst. der Univ., April 1902.

(Eingegangen 7. Mai 1902.)

9. *Leitvermögen und Atomwärme der Metalle;* *von Franz Streintz.*

Clausius[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, „dass die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur sich mit einer gewissen Annäherung durch den einfachen Satz ausdrücken lasse, dass der Leitungswiderstand der absoluten Temperatur proportional sei". Seine Begründung findet der Satz durch Versuche von Arndtsen[2]), nach denen bei sechs Metallen (Platin, Aluminium, Silber, Kupfer, Eisen und Blei) die Zunahme des Widerstandes durch eine in Bezug auf die Temperatur lineare Formel dargestellt werden kann, wobei die Coefficienten von T zwischen den Grenzen 0,00327 (für Platin) und 0,00413 (für Eisen) liegen und einen Mittelwert von 0,00366 ergaben. Matthiessen[3]) hatte schon etwas früher Messungen an Kalium und Natrium angestellt und Zunahmen des Widerstandes gefunden, die sich zwischen denselben Grenzen bewegten.

An dem Satze von Clausius wird noch gegenwärtig festgehalten; so hat auch Drude[4]) bei Entwickelung seiner Elektronentheorie ihm Rechnung getragen. Die Ergebnisse der neuesten Forschung machen es aber einigermaassen zweifelhaft, ob man sich noch weiter auf den Satz wird berufen dürfen. Schon ein flüchtiger Blick auf die numerischen Werte der Temperaturcoefficienten genügt, um erkennen zu lassen, dass sie seit den Zeiten Clausius' ganz wesentlich in die Höhe gerückt worden sind. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass man früher auf die Reinheit der Metalle weit weniger ängstlich bedacht war, als gegenwärtig. Welchen Einfluss aber Spuren von Verunreinigungen ausüben, geht aus einer Untersuchung von Jäger und Diesselhorst[5]) hervor.

---

1) R. Clausius, Pogg. Ann. **104.** p. 650. 1858.

2) A. Arndtsen, Pogg. Ann. **104.** p. 1. 1858.

3) Vgl. G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **100.** p. 178. 1857.

4) P. Drude, Ann. d. Phys. **1.** p. 576. 1900.

5) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3.** p. 270—424. 1900.

Für eine Goldsorte, die neben 99,8 Au noch 0,1 Fe, 0,1 Cu und eine Spur von Ag enthielt, ergab sich als Temperaturcoefficient des Widerstandes der Wert $203 . 10^{-5}$, während er für „reines Gold" $368 . 10^{-5}$ betrug. Es scheint hier ähnlich zu gehen, wie bei den Bestimmungen der Leitfähigkeit des Wassers. Während man aber dort, dank den klassischen Untersuchungen von F. Kohlrausch, bereits am Ziele angelangt sein dürfte, so hat man bei Bestimmung der Temperaturcoefficienten der Metalle die obere Grenze wohl noch kaum erreicht. Ja, vielleicht reichen die chemischen Trennungsmethoden gar nicht hin, sodass die wahren Grenzwerte auch in Zukunft verborgen bleiben. Trotz dieser in der Natur begründeten Schwierigkeit haben in den letzten Jahren zwei englische Forscher, Dewar und Fleming[1]), und zwei deutsche, Jäger und Diesselhorst[2]) so wertvolle Ausbeute gefördert, dass man eine Beziehung der Temperaturcoefficienten der Metalle zu ihrem kinetischen Verhalten unschwer erkennen kann.

Zunächst sei bemerkt, dass die von den genannten Forschern gefundenen Zahlen untereinander in sehr guter Uebereinstimmung stehen, wenn man von den magnetischen Metallen, Eisen und Nickel, absieht, in deren Temperaturcoefficienten wahrscheinlich ein von der jeweiligen magnetischen Susceptibilität abhängiger Factor steckt, der die Untersuchung wesentlich erschwert.

Den kleinsten Temperaturcoefficienten besitzt Palladium. Dewar und Fleming geben hierfür den Wert 354 zwischen 0° und 100°, Jäger und Diesselhorst $368 . 10^{-5}$ zwischen 18° und 100° an. Die Dewar-Fleming'sche Zahl ist nun *die einzige, die unter* $\frac{1}{273}$ *liegt. Alle anderen Metalle gehen über diesen Wert und zwar grossenteils nicht unbeträchtlich hinaus.* Ordnet man sie ansteigend nach dem Atomgewichte, so findet man, dass die Widerstandscoefficienten der Temperatur gleichfalls ansteigen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Coefficienten jener Metalle angegeben, deren Atomgewichte die grössten Werte besitzen.

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36.** p. 271—299. 1893.
2) W. Jäger u. H. Diesselhorst, l. c.

Tabelle 1.

Name und Atomgewicht des Metalles		Temperaturcoefficient nach Dewar-Fleming	Temperaturcoefficient nach Jäger-Diesselhorst
Pt	195	367 . 10^{-5}	384 . 10^{-5}
Au	197,2	377 . 10^{-5}	368 . 10^{-5}
Hg (fest)	200,3	389 . 10^{-5}	—
Tl	204,1	398 . 10_{-5}	—
Pb	206,9	411 . 10^{-5}	428 . 10^{-5}
Bi	208	—	454 . 10^{-5}

Die Regel wird also ziemlich genau befolgt; nur Gold in der Jäger und Diesselhorst'schen Reihe weicht von ihr ab; wenn man aber berücksichtigt, dass gerade dieses Metall sich nachgewiesenermaassen hervorragend empfindlich gegen Verunreinigungen verhält, so wird man darauf kein grosses Gewicht zu legen haben. Der Wert für Quecksilber im festen Zustand ist einer Untersuchung von Fleming[1]) entnommen.

In gleicher Weise befriedigend befolgen die Metalle, deren Atomgewichte zwischen 100 und 120 gelegen sind, die Regel. Es kann dies aus der Tab. 2 ersehen werden.

Tabelle 2.

Name und Atomgewicht des Metalles		Temperaturcoefficient nach Dewar-Fleming	Temperaturcoefficient nach Jäger-Diesselhorst
Pd	106	354 . 10^{-5}	368 . 10^{-5}
Ag	107,9	400 . 10^{-5}	400 . 10^{-5}
Cd	112	419 . 10^{-5}	424 . 10^{-5}
Sn	118,5	440 . 10^{-5}	465 . 10^{-5}

Die Gruppe mit den nächstniedrigeren Atomgewichten enthält neben den magnetischen Metallen, auf die aus dem angeführten Grunde nicht eingegangen werden kann, nur Kupfer und Zink. Kupfer, dessen Atomgewicht 63,6 beträgt, besitzt einen Temperaturcoefficienten von 428.10^{-5} (D. u. F., J. u. D.), Zink, dessen Atomgewicht 65,4 ist, jedoch nur 406 (D. u. F.),

1) J. A. Fleming, Royal Instit. June 6. 1896; Beibl. 20. p. 885. 1896.

bez. 402 (J. u. D.). Die Untersuchungen fanden auch hier innerhalb der Grenzen 0° und 100°, bez. 18° und 100° statt.

Unter den von den genannten Forschern untersuchten „reinen" Metallen befinden sich endlich noch Magnesium und Aluminium. Magnesium hat ein Atomgewicht von 24,4 und einen Temperaturcoefficienten von 381 (D. u. F.), Aluminium das Atomgewicht 27,1 und den Temperaturcoefficienten 435 (D. u. F.) bez. $390 . 10^{-5}$ (J. u. D.).

Jäger und Diesselhorst haben neben dem elektrischen Leitvermögen auch das Verhältnis der Leitvermögen für Wärme und Elektricität nach der von F. Kohlrausch[1]) angegebenen Methode in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen und wurden dadurch in den Stand gesetzt, auch Angaben über die Wärmeleitfähigkeit zu machen.

Bei einigen Metallen nimmt diese Leitfähigkeit mit der Temperatur zu, bei anderen hingegen ab. Dementsprechend erhält man Temperaturcoefficienten mit positivem oder mit negativem Vorzeichen. Es ergaben sich folgende Beziehungen:

$$\mathrm{Pt : Au : Pb : Bi} = +0{,}53 : +0{,}03 : -0{,}16 : -1{,}97,$$
$$\mathrm{Pd : Ag : Cd : Sn} = +0{,}68 : -0{,}17 : -0{,}38 : -0{,}8,$$
$$\text{endlich: } \mathrm{Cu : Zn} = -0{,}26 : -0{,}15.$$

Die einer und derselben Gruppe angehörigen Metalle mit *hohem Atomgewicht* besitzen also *negative*, jene mit *niedrigem positive Temperaturcoefficienten* des Wärmeleitvermögens; bei den mit mittleren Atomgewichten versehenen Metallen beeinflusst die Temperatur das Leitvermögen nur in geringem Grade. Beachtenswert erscheint, dass Gold hier keine Ausnahme von der Regel macht; andererseits fügen sich Kupfer und Zink ebensowenig, wie früher.

Dass die Annahme von L. Lorenz[2]), nach welcher das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten ($\lambda / \varkappa$) der absoluten Temperatur proportional sein und der Quotient

$$(\lambda / \varkappa)_{100} : (\lambda / \varkappa)_{18^0} = 1{,}29$$

1) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. 1. p. 132. 1900.

2) L. Lorenz, Pogg. Ann. 147. p. 449. 1872.

betragen muss, nicht erfüllt ist, darauf hat schon F. Kohlrausch[1]) aufmerksam gemacht. Man erhält vielmehr:

$$\mathrm{Pt : Au : Pb : Bi} = 1{,}35 : 1{,}29 : 1{,}31 : 1{,}12,$$
$$\mathrm{Pd : Ag : Cd : Sn} = 1{,}35 : 1{,}29 : 1{,}28 : 1{,}26,$$
$$\mathrm{Cu : Zn} = 1{,}30 : 1{,}29.$$

Es genügen also nur die Metalle von *mittlerem* Atomgewicht der Lorenz'schen Bedingung.

Bei der graphischen Darstellung des periodischen Gesetzes pflegt man gewöhnlich zwei Curven zu construiren; die eine giebt die Beziehung der Atomgewichte als Abscissen zu den Atomvolumen, die andere zu den Schmelzpunkten der Elemente als Ordinaten an. Im allgemeinen gilt dann die Regel, dass die Schmelzpunkte der auf der aufsteigenden Volumencurve gelegenen Elemente abnehmen. Unter den hier betrachteten Elementen fügen sich bekanntlich Quecksilber und Thallium nicht in die Regel. Sieht man von ihnen ab, so kann man die Behauptung aufstellen, dass *der Temperaturcoefficient des elektrischen Widerstandes um so grösser wird, je leichtflüssiger das Metall ist.* Es bestehen nämlich für die Schmelzpunkte, absolut gemessen, die Beziehungen:

$$\mathrm{Pt : Au : Pb : Bi} = 2050 : 1345 : 597 : 542^{\circ},$$
$$\mathrm{Pd : Ag : Cd : Sn} = 1973 : 1241 : 591 : 503^{\circ}.$$

Zum Schlusse möge noch auf eine Beziehung der Temperaturcoefficienten zu einer weiteren physikalischen Eigenschaft der Metalle, nämlich der *Atomwärme* hingewiesen werden. Möglicherweise ist diese Beziehung die wichtigste und kann bei der Weiterausbildung der Elektronentheorie Dienste leisten.

Behn[2]) hat die specifischen Wärmen von Graphit und einer Reihe von Metallen bei den Temperaturen der sublimirenden Kohlensäure (-79°) und der flüssigen Luft (-186°) einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und gefunden, dass die specifischen Wärmen derjenigen Elemente am meisten von der Temperatur beeinflusst werden, die kleines Atomgewicht oder kleines Atomvolumen besitzen. Treffen kleines Atomgewicht und kleines Atomvolumen zusammen, dann ist der Einfluss der Temperatur am grössten.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 154.
2) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.

Tab. 3 enthält die von Behn gefundenen Werte für die mittleren Atomwärmen zwischen den Grenzen −186° und −79°, und −79° bis +18°. In der letzten Columne füge ich die „Temperaturcoefficienten der Atomwärmen", also die Werte für die procentuelle Zunahme der Atomwärme bei einer Temperatursteigerung von 1° C. hinzu.

Tabelle 3.

Name des Metalles		Mittlere Atomwärme zwischen −79° u. −186°	Mittlere Atomwärme zwischen +18° u. −79°	Temperaturcoeff. der Atomwärmen zwischen den Grenzen −80° u. −130°
I.	Pt	5,4	6,1	130 . 10−5
	Pb	6,0	6,2	33 . 10−5
II.	Pd	5,2	6,0	154 . 10−5
	Ag	5,4	5,9	93 . 10−5
	Cd	5,6	6,0	71 . 10−5
	Sn	5,8	6,1	52 . 10−5
III.	Cu	4,5	5,6	244 . 10−5
	Zn	5,2	5,8	115 . 10−5
IV.	Mg	4,6	5,7	239 . 10−5
	Al	4,2	5,3	262 . 10−5

Mit Hülfe des Clausius'schen Satzes vom Virial hat Richarz[1]) gezeigt, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz nur dann Gültigkeit besitze, „wenn die Verrückungen des Atoms aus seiner Gleichgewichtslage *klein* sind gegen die Abstände von den benachbarten Atomen".

Der Forderung tragen jene Metalle angenähert Rechnung, die bei grossem Atomgewicht auch grosses Atomvolumen besitzen. Da das Dulong-Petit'sche Gesetz von der Temperatur unabhängig ist, so kann man auch sagen, dass nur diejenigen Metalle sich dem Gesetze fügen, bei denen der Temperaturcoefficient der Atomwärme verschwindet. Unter den Metallen mit grossem Atomgewicht genügen nach Behn Blei und Zinn am besten, Platin und Palladium am wenigsten dieser Bedingung.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 713. 1893.

Vergleicht man die Behn'schen Zahlen mit den Temperaturcoefficienten des elektrischen Widerstandes, so sieht man, dass dem regelmässigen Fallen jener Coefficienten ein regelmässiges Ansteigen dieser entspricht. *Je kleiner mithin bei einem Metalle von grossem Atomgewicht (etwa > 100) die Verrückungen der Atome sind im Verhältnisse zu ihren Abständen von den Nachbaratomen, einen um so grösseren Wert nimmt der Temperaturcoefficient des Widerstandes an.*

Einer weiteren Prüfung könnte die Regel durch Messungen an Iridium (Atomgewicht 193), ferner an Ruthenium (Atomgewicht 101,7), Rhodium (Atomgewicht 103), Indium (Atomgewicht 114) und Antimon (Atomgewicht 120) unterzogen werden. Auch erschiene es wünschenswert, an denselben Stücken bei einer Reihe von Temperaturen neben dem Leitvermögen die dazu gehörigen specifischen Wärmen kennen zu lernen.

In welcher Weise sich die Metalle, deren Atomgewicht < 100 sind, verhalten, kann aus dem geringen Material, das sich, abgesehen von den magnetischen Metallen, nur auf vier Metalle, Kupfer und Zink, Magnesium und Aluminium erstreckt, nicht geschlossen werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es in dieser Gruppe Vertreter giebt, deren Temperaturcoefficient unter $^1/_{273}$ gelegen ist. Bekanntlich ist der Temperaturcoefficient des Kohlenstoffs sowohl in seiner graphitischen als amorphen Modification negativ[1]); das dem Kohlenstoff im Coordinatensystem Atomvolumen—Atomgewicht nahestehende Metall Beryllium (Atomgewicht 9,1) könnte Aufschluss über die Frage geben.

Bei niedriger Temperatur werden die Verrückungen der Atome kleiner; entsprechend müssten auch die Temperaturcoefficienten wachsen. Dem steht aber entgegen, dass mit der Abnahme der Verrückungen auch eine Abnahme der Atomvolumen eintritt.

Graz, Pfingsten 1902.

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. 3. p. 12. 1900.

(Eingegangen 14. Mai 1902.)

10. *Ueber das spontane Sinken der Oberflächenspannung von Wasser, wässerigen Lösungen und Emulsionen;*

von Agnes Pockels.

Vorbemerkungen.

Wie bekannt, ist die Oberflächenspannung des Wassers einer gewissen Veränderlichkeit unterworfen, und dasselbe gilt von Glycerin, Quecksilber[1]) und wahrscheinlich allen flüssigen Metallen, während ich bei allen Flüssigkeiten von geringer Cohäsion, wie Oel, Alkohol, Benzol, Petroleum, Aethyläther, niemals eine Veränderlichkeit nachzuweisen vermocht habe.

Da diese Veränderungen erwiesenermaassen von Verunreinigungen der Oberfläche herrühren, welche die Spannung vermindern, so ist bei wässerigen Flüssigkeiten stets das Maximum der Oberflächenspannung als das Maass für die innere Cohäsion zu betrachten. Die Abweichung von der Maximal- oder Normalspannung nenne ich die „Anomalie" der Oberfläche.

Eine neugebildete Oberfläche ist im Augenblicke ihrer Entstehung normal, bleibt dies aber auch zunächst noch bei geringer Verunreinigung. Erst bei einem für jede Substanz bestimmten Grade der Verunreinigung[2]) fängt die Oberflächenspannung, die vorher kaum eine nachweisbare Abnahme zeigte, plötzlich stark an zu sinken: die Oberfläche befindet sich nun im anomalen Zustande, in welchem jede Ausdehnung oder Contraction derselben eine merkliche Spannungsänderung hervorruft.

Infolge der Spannungsdifferenzen findet auf anomalen Oberflächen auch eine besondere Art der Strömung statt, durch welche zuerst meine Aufmerksamkeit auf dieses Gebiet gelenkt wurde. Diese Strömungen, welche besonders beim

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 46. p. 152. 1892.

2) A. Pockels, Nature 46. p. 418. 1892.

Eintauchen und Herausziehen benetzter Körper auffallen, sind kürzlich von Hrn. F. Nansen ausführlich beschrieben und erklärt worden.[1]) Hier sei darüber nur bemerkt, dass ich im Folgenden jede Strömung, die beim Eintauchen eines festen Körpers nach demselben hin, oder beim Herausziehen von ihm hinweg gerichtet ist, als *normale Oberflächenströmung* bezeichnen werde, da eine solche Strömung mit der durch Reibung in der inneren Flüssigkeitsmasse erzeugten Bewegung gleichgerichtet ist, jede Strömung dagegen, die (unabhängig von den tieferen Flüssigkeitsschichten) beim Eintauchen von dem Körper hinweg, beim Herausziehen nach demselben hin gerichtet ist, als *anomale Oberflächenströmung*.

Ausgleichende Strömungen von stärker zu schwächer verunreinigten Stellen finden auch auf normalen Wasseroberflächen statt, doch sind sie hier wesentlich schwächer als auf anomalen. So hört die anomale Strömung beim Herausziehen eines benetzten Körpers im normalen Zustande auf. Dagegen tritt auf schwach verunreinigten Wasseroberflächen häufig eine anomale Strömung beim Eintauchen *unbenetzter* Körper auf, welche davon herrührt, dass der Körper minimale Mengen verunreinigender Substanzen an die Wasseroberfläche abgiebt, und welche ich (zum Unterschiede von der Ausbreitung sichtbarer, cohärenter Flüssigkeitsschichten auf Wasser) als „Lösungsstrom" bezeichnet habe. Substanzen, welche auf Wasser Lösungsströme hervorzurufen und dadurch seine Oberflächenspannung zu beeinflussen vermögen, sind, soviel ich bis jetzt feststellen konnte: Fette, Fettsäuren (feste wie flüssige), Seifen, Harze, Gerbsäure, Eiweiss und leimartige Stoffe. Bei letzteren ist es noch zweifelhaft, ob nicht zufällig beigemengte Verunreinigungen die Wirkung hervorbringen.

Alle anderen Körper, z. B. Glas, Metalle, überhaupt anorganische Substanzen, Kohle, Pflanzenfaser, Kohlenwasserstoffe geben nur dann Lösungsströme, wenn sie durch eine der obigen „wirksamen Substanzen" entweder oberflächlich oder durch die ganze Masse verunreinigt sind.

1) F. Nansen, On hydrometers and the surface tension of liquids. Norwegian North Polar Expedition 1893—1896. Scientific Results 10. p. 61. 1900.

I. Wasser.

Vielfach ist beobachtet worden, dass die Oberflächenspannung des Wassers beim Stehen an der Luft mehr oder weniger schnell abnimmt. Als Quelle der Verunreinigung, welche diese Abnahme verursacht, kommt dreierlei in Betracht: 1. die Gefässwände, 2. der Staub aus der Luft und 3. aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche gelangende Substanzen.

Füllt man ein beliebiges, durch Auswaschen und Trocknen mit einem reinen Tuche gereinigtes Glas- oder Porzellangefäss mit Wasser, so erhält man in der Regel eine anomale, also stark verunreinigte Oberfläche; und diese *sogleich vorhandene* Verunreinigung rührt natürlich vom Gefässe her, von dessen Wänden beim Steigen des Wassers ein Lösungsstrom ausgeht. Dieser Effect ist natürlich desto grösser, je enger das Gefäss im Vergleich mit der Höhe ist, am grössten also beim Steigen der Flüssigkeit in einer Röhre. Zu vermeiden wäre derselbe nur, wenn die Oberfläche des Gefässes vollkommen frei von organischer Verunreinigung wäre, was ausser durch Glühen schwer zu erreichen ist.

Aber auch wenn nach beendeter Füllung des Gefässes die Wasseroberfläche durch Abstreifen frisch gereinigt wird, tritt allmählich wieder eine Zunahme der Verunreinigung ein, und auch diese rührt vielleicht zum grössten Teil von den Gefässwänden her. Glas und Metalle, die mit einer oberflächlichen Schicht „fettiger" Substanzen behaftet sind, geben diese nämlich nicht nur beim Eintauchen, sondern auch bei ruhiger Berührung an die Wasseroberfläche ab. Auch fand ich in Uebereinstimmung mit der Annahme Nansen's, dass die Wirkung so lange fortdauert, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Verunreinigung des festen Körpers und derjenigen der Wasseroberfläche hergestellt hat, was häufig schon im normalen Zustande, manchmal bei stärkerer Verunreinigung aber auch erst bei einer gewissen Anomalie eintritt.

Um die Zunahme der Verunreinigung stehender Wasseroberflächen schon vor dem Sinken der Spannung zu verfolgen, bediente ich mich einer Rinne mit verschiebbarer

Scheidewand[1]), die sich von derjenigen, die Hr. Nansen später unabhängig von mir construirt hat, nur durch die einfachere Form des Schiebers (nur aus einem Messingstreifen von 1 cm Breite bestehend) unterscheidet. Nachdem durch wiederholtes Abstreifen mit dem Schieber die Wasseroberfläche vollständig gereinigt war, wurde derselbe in der Mitte der 70 cm langen Rinne aufgelegt und dann immer nach Ablauf von 10 Min. so weit nach rechts geschoben, bis der dort am äussersten Ende angebrachte Adhäsionsring einer kleinen Cohäsionswaage abriss. Das Laufgewicht der Waage war dabei so gestellt, dass es bei normaler Oberflächenspannung gerade noch getragen wurde. Man erhält so durch Ablesung der an der Vorderseite der Rinne angebrachten Scala die jeweilige Länge der anomalen Oberfläche in Centimetern, deren Verhältnis zur ursprünglichen Oberflächenlänge die „relative Verunreinigung" giebt. Wegen des von dem Platindrahtringe von 6 mm Durchmesser beanspruchten Flächenraumes kann der Messingstreifen natürlich nicht ganz bis ans Ende geschoben werden, sodass die Verunreinigung erst messbar wird, wenn die Länge der anomalen Oberfläche 2 cm und darüber beträgt. Um zu controliren, ob die Verunreinigung auf der ganzen Oberfläche gleichmässig stattfand, wurde dieselbe Beobachtung jedesmal auch noch auf der linken Seite der Rinne ausgeführt.

Als Beispiel möge eine Beobachtungsreihe angeführt werden, die mit Leitungswasser auf diese Weise erhalten wurde.

Verflossene Zeit in Minuten	Länge der anomalen Oberfläche	
	Links	Rechts
0	0 cm	0 cm
10	$2\frac{1}{4}$	2
20	$3\frac{1}{2}$	3
30	5	4
40	6	$5\frac{1}{2}$
50	$7\frac{1}{4}$	$6\frac{1}{2}$
60	$8\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$
70	$9\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$

1) A. Pockels, Nature **43.** p. 437. 1891; Wied. Ann. **67.** p. 668. 1899.

Die Länge der anomalen Oberfläche nimmt anfangs am schnellsten, später immer langsamer zu; nach 8 Stunden betrug sie erst 24 cm, sodass die Oberfläche noch immer nicht anomal war. Wurde die Oberfläche statt 35 cm 50 cm lang gemacht, so betrug die Länge der anomalen Oberfläche nach 20 Min. gewöhnlich 4—6 cm; zuweilen wurden aber auch grössere Werte erhalten, je nach der besseren oder schlechteren Reinigung der Rinne.

Um die hierbei immer noch vorhandene Mitwirkung der Gefässwände ganz auszuschliessen, giebt es zwei Mittel: einmal die Anwendung eines frisch geglühten Gefässes und zweitens eines solchen, dessen Wände nach teilweisem Ausgiessen der Flüssigkeit vollkommen benetzt bleiben. Die erste, von Nansen[1]) angewandte Methode wurde von mir nur einige Male zur Controle herangezogen, und geglühte Porzellannäpfchen, in welche aus einer engen Ausflussröhre Wasser gegossen war, ergaben dieselben Resultate, wie das zweite Verfahren.

Dieses besteht darin, dass ein vorher gut gereinigtes Glas mit nassem Sand ausgerieben[2]) und gut ausgespült wird, wodurch man eine vollkommene Benetzbarkeit erzielt. Darauf füllt man es mit dem zu untersuchenden Wasser, lässt dies so lange überfliessen, bis die Oberfläche sicher rein ist, und giesst zuletzt einen Teil davon wieder aus. Die benetzte Glaswand kann keine Verunreinigung an die Wasseroberfläche abgeben, und das nachherige Trockenwerden derselben scheint hieran auch nichts zu ändern.

In so behandelten, in einem Wohnraum offen hingestellten Gläsern wurde die Oberflächenspannung des Leitungswassers in 2—4 Tagen anomal, in dem unbenutzten Raume eines Nebengebäudes erst nach 9 Tagen. Waren die Gläser mit Papier bedeckt, so blieb die Oberflächenspannung stets länger normal, als in offenen Gläsern, und in einem mit einer gut schliessenden Glasplatte bedeckten Glase war sie noch nach 12 Tagen unverändert.

---

1) F. Nansen, Norweg. North Polar Exped., Scient. Results 10. p. 61. 1900.

2) A. Pockels, Wied. Ann. 67. p. 671. 1899.

Hieraus ist zu schliessen, *dass auch der Staub, der aus der Luft auf das Wasser fällt, ein Sinken der Oberflächenspannung hervorbringt,* doch nur sehr langsam und nach sehr ungleicher Zeit, die von der Menge und der Art des am Beobachtungsorte vorhandenen Staubes abhängt; dass aber *bei Ausschluss der Wirkungen von Staub und Gefässwänden die Oberflächenspannung von reinem Wasser sich beim Stehen an der Luft überhaupt nicht ändert,* wie dies auch Nansen gefunden hat.

Dass dies jedoch nicht für jedes Wasser gilt, geht aus Vergleichen hervor, die mit folgenden verschiedenen Wasserarten angestellt wurden: 1. Unfiltrirtes Flusswasser; 2. dasselbe Flusswasser durch Absetzen in Klärteichen und Kiesfilter gereinigt (Leitungswasser); 3. Leitungswasser, das durch Einrühren von Sand getrübt war; 4. Leitungswasser, in dem 48 Stunden lang einige Pflanzenstengel gestanden hatten; 5. durch Filtrirpapier gegangenes Leitungswasser.

Diese verschiedenen Wasserarten wurden in der beschriebenen Weise in bedeckten Gläsern hingestellt und nach 24 Stunden ihre Oberflächenspannung mit der auch für die Rinnenversuche benutzten kleinen Waage untersucht.[1]) Aus dem Abreissgewicht der letzteren ergaben sich durch Reduction nach einer empirischen Tabelle folgende relative Spannungen (T), bezogen auf die normale Oberflächenspannung des Wassers bei derselben Temperatur als Einheit.

Flüssigkeit	T nach 24 Std.
Flusswasser	0,985
Leitungswasser	1,000
Durch Sand getrübtes Leitungswasser . .	1,000
Pflanzenstoffe enthaltendes Leitungswasser	0,892
Durch Papier filtrirtes Leitungswasser . .	0,940

Dieselben Flüssigkeiten, mit Hinzunahme von destillirtem Wasser, wurden auch in der Rinne verglichen, wo sich bei 50 cm langer Oberfläche nach 20 Min. die Länge der anomalen Oberfläche (O) folgendermaassen ergab.

1) Der Grund, warum diese sowie alle folgenden Beobachtungen mit einer solchen kleinen Hülfswaage angestellt wurden, war, abgesehen von der schnelleren Handhabung, dass durch das Heben und Senken grösserer Ringe oder Platten die Anomalie der zu untersuchenden Oberfläche verändert wird.

Flüssigkeit	*O*
Destillirtes Wasser	9 cm
Flusswasser	12
Leitungswasser	5
Durch Sand getrübtes Leitungswasser .	5
Durch Pflanzen getrübtes Leitungswasser	20
Durch Papier filtrirtes Leitungswasser .	11

Der Beobachtung jeder Flüssigkeit ging ein Controlversuch mit Leitungswasser unmittelbar vorauf. Gab letzteres einen von 5 cm etwas abweichenden Wert, so wurde der Wert des anderen Wassers um ebensoviel corrigirt.

Aus diesen Vergleichungen ergiebt sich, dass auch *innere Verunreinigungen des Wassers ein Sinken der Oberflächenspannung zu bewirken vermögen.* Ob es sich dabei um gelöste oder suspendirte Substanzen handelt, geht aus diesen Versuchen nicht hervor. Dass es nicht auf den quantitativen Gehalt an gelösten Stoffen überhaupt ankommt, beweist die schnellere Zunahme der Oberflächenverunreinigung des destillirten Wassers gegenüber dem Leitungswasser. Durch die Kiesfilter des Wasserwerkes wurde die Oberflächenwirkung vermindert, während sie andererseits durch Papierfilter stets vermehrt wurde. Jedenfalls aber reagirt die Wasseroberfläche nicht auf mineralische Suspensionen, während bei Trübung des Wassers durch verwesende Pflanzenteile sehr starke Wirkungen erzielt werden konnten.

Was nun das von Nansen beobachtete *spontane Steigen* der Spannung künstlich verunreinigter Wasseroberflächen anbetrifft, so ist dasselbe auch von mir oft bemerkt worden. Jedoch scheint es mir sehr fraglich, ob das Steigen, wie Nansen annimmt, auf eine Absorption der Verunreinigung durch die Gefässwände zurückzuführen ist, da ich bei mit Oel anomal gemachten Oberflächen in geglühten Porzellanschälchen innerhalb 8 Stunden nicht das geringste Steigen beobachten konnte.

In einer früheren Untersuchung[1]) habe ich gefunden, dass die Spannung einer anomalen Wasseroberfläche in der Regel, wenn sie durch Ausdehnung der Oberfläche erhöht worden ist,

1) A. Pockels, Nature 48. p. 152. 1893.

nachträglich wieder etwas sinkt, und wenn sie durch Contraction erniedrigt wurde, wieder steigt. Dieses Zurückgehen der Spannung wurde nicht nur in der Rinne, sondern auch in anderen Gefässen mit abgeschlossener Oberfläche beobachtet, ist also nicht etwa durch das mangelhafte Schliessen der Scheidewände zu erklären und kann oft ziemlich lange andauern. Es hängt nach meiner Auffassung damit zusammen, dass die anomale Oberflächenhaut nicht homogen, sondern durch feine Tröpfchen oder feste Partikelchen getrübt ist. Wird nun durch Ausdehnung die Spannung vergrössert, so gehen von diesen Teilchen Lösungsströme aus, wird sie dagegen durch Contraction vermindert, so schlagen sich die vorher gleichmässig verteilten Substanzen auf den Teilchen nieder, indem sie dieselben vergrössern. Die Spannung steigt hierbei wieder, da sie nur durch die Menge der *gleichmässig verteilten* (gelösten) Substanz pro Quadratcentimeter bestimmt wird. Die Analogie dieser Erscheinungen mit Lösungsvorgängen ist so gross, dass die Anwendung des von mir vorgeschlagenen Ausdrucks „Lösungsstrom" für die Ausbreitung minimaler Mengen anomalieerzeugender Substanz auf der Wasseroberfläche vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint.[1]

In vielen Fällen kann auch das freiwillige Steigen der Spannung stehender Oberflächen seinen Grund darin haben, dass die verunreinigende Substanz durch Verdunstung oder durch Lösung in der inneren Flüssigkeit aus der Oberflächenschicht verschwindet, wie dies z. B. bei Palmitinsäure und Colophonium der Fall zu sein scheint.

II. Salzlösungen.

Löst man in Wasser Salze oder Zucker, so wird dadurch das freiwillige Sinken der Oberflächenspannung im allgemeinen sehr beschleunigt, wie zuerst von G. Quincke[2] festgestellt worden ist.

Bei allen von mir untersuchten Lösungen (Soda, Kochsalz, Zucker, Borax, Kaliumnitrat, chlorsaures Kalium, salicyl-

1) Auch A. Oberbeck (Wied. Ann. **49**. p. 366. 1893) hat die Vermutung ausgesprochen, dass es sich bei den sehr dünnen Oelschichten um eine Lösung handelt.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **160**. p. 568. 1877.

saures Natrium) nahm die Oberflächenverunreinigung stets viel schneller zu, als bei reinem Wasser, sodass bei starken Lösungen oft schon nach wenigen Minuten die Spannung zu sinken begann. Die stärkste Wirkung zeigten meist solche Lösungen, die etwas getrübt erschienen, doch auch ganz klar aussehende, wie die von chlorsaurem Kalium und eine gesättigte NaCl-Lösung, die aus klaren Steinsalzstücken hergestellt war, sowie durch Papierfilter geklärte Kochsalzlösung hatten nach 12stündigem Stehen in bedecktem Glase eine stark erniedrigte Oberflächenspannung.

Dass dies jedoch nicht durch die gelösten Salze selbst verursacht wird, geht schon aus der Unregelmässigkeit der Resultate bei gleicher Concentration der Lösung und besonders aus der Thatsache hervor, dass, wenn die gesunkene Oberflächenspannung öfter hintereinander wieder normal gemacht wird, *das spontane Sinken jedesmal schwächer ausfällt.*

Die Wiederherstellung der normalen Spannung einer Flüssigkeitsoberfläche in einem Glase erreicht man in einfachster Weise durch das bereits 1893[1]) von mir angewendete und auch von Nansen[2]) empfohlene Eintauchen und Herausziehen von trocknen Papierstreifen (das Papier darf jedoch nicht unbenetzbar sein). Man erhält hierdurch zwar keine vollkommen reine Oberfläche, kann aber wenigstens die Spannung immer wieder auf ihren Maximalwert bringen.

Dies wurde mit verschiedenen Lösungen zweimal täglich ausgeführt und jedesmal nach 12 Stunden die Oberflächenspannung mit der Cohäsionswaage gemessen. Die Spannung der gesättigten NaCl-(Steinsalz-)Lösung sank das erste Mal von dem normalen Werte 1,16 auf 0,89 der normalen Cohäsion des Wassers, dann jedes folgende Mal etwas weniger tief und das 22. Mal gar nicht mehr. Ebenso fiel die Spannung einer Sodalösung das erste Mal von 1,15 auf 0,79, nach 16maliger Wiederholung gar nicht mehr; die einer Lösung von chlorsaurem Kalium fiel das erste Mal von 1,00 auf 0,66, zuletzt blieb auch sie constant; und so schien bei allen untersuchten

1) A. Pockels, Nature 48. p. 153. 1893.

2) F. Nansen, Norweg. North Polar Exped., Scientific Results 10. p. 61. 1900.

Lösungen die wirksame Substanz durch langes Stehen unter Normalerhaltung der Oberfläche erschöpflich zu sein.

Ein anderes Mittel, die Salzlösungen von denjenigen Stoffen zu befreien, welche das Anomalwerden der Oberfläche bewirken, besteht im Filtriren durch frisch ausgeglühte Holzkohle, die fein pulverisirt in ca. $^1/_2$ cm hoher Schicht zwischen zwei Sandschichten in einen Glastrichter gebracht wurde. Die untere Sandschicht ruhte auf gröberen Kohlenstücken, die sich nach unten immer dicker werdend im Ausflussrohre festklemmten. Die vorsichtig aufgegossenen Lösungen tropften durch diese Filter nur sehr langsam hindurch. Die mit einer gesättigten Boraxlösung sowie ziemlich concentrirten Lösungen von Kochsalz und Soda erhaltenen Ergebnisse waren folgende, wobei die Oberflächenspannungen wie oben in relativem Maass ausgedrückt sind:

	Kochsalz		Soda		Borax	
	unfiltrirt	filtrirt	unfiltrirt	filtrirt	unfiltrirt	filtrirt
Normale Spannung	1,10	1,10	1,05	1,05	1,01	1,01
Nach zwölf Stunden	0,92	1,10	0,68	1,04	0,84	1,01

Der endgültige Wert der Oberflächenspannung einer Lösung schien nach acht Stunden immer schon erreicht zu sein.

Ob die gelöste Substanz an und für sich die normale Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt, wie salicylsaures Natron, oder erhöht, wie die obigen drei Salze, ist auf das freiwillige Sinken derselben ohne Einfluss.

Durch Thonfilter wurde die Abnahmetendenz der Oberflächenspannung ebenfalls verringert, wenn auch nicht vollständig aufgehoben.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass es sich in der Hauptsache um suspendirte Teilchen wirksamer Substanzen handelt, die mit den löslichen Salzen zugleich in das Wasser gelangen. Dass die Wirkung allein von suspendirten Teilchen herrührt, ist jedoch aus den Versuchen nicht zu schliessen, da auch gelöste Stoffe in manchen Fällen durch Kohlenfilter zurückgehalten werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es überhaupt lösliche Stoffe giebt, die vom Innern der Lösung aus in der fraglichen Weise auf die Oberfläche wirken können, und andererseits, ob durch absichtlich hergestellte Suspensionen ähnliche Wirkungen zu erzielen sind. Diese beiden Fragen habe ich durch die folgenden Versuche zu beantworten gesucht.

III. Lösungen wirksamer Substanzen.

Dass die Oberflächenspannung von Seifenlösungen für gewöhnlich anomal ist und nur durch starke Ausdehnung oder Neubildung der Oberfläche für kurze Zeit erhöht werden kann, ist bereits durch Lord Rayleigh's Untersuchung[1]) bekannt. Da jedoch die Seifenlösungen selbst in destillirtem Wasser stets ein trübes Aussehen haben, so schien es mir möglich, dass hier trübende, nicht eigentlich gelöste Teilchen die Ursache der Oberflächenwirkung seien, und ich versuchte daher, klare Lösungen von ähnlichen Eigenschaften herzustellen, indem ich Wasser auf Harzen und festen Fettsäuren einige Tage stehen liess.

Schellackblätter, schwach zerkleinerte Mastixkörner und mässig grosse Stücke frisch zerschlagenen Colophoniums wurden je 2 cm hoch in ein sorgfältig gereinigtes Glas geschichtet, und nachdem durch wiederholtes Abspülen der feine Harzstaub entfernt war, das Glas mit Wasser gefüllt und mit einer auf dem geschliffenen, benetzten Rande aufliegenden Glasplatte geschlossen. Nach 3—6 Tagen wurden die klar aussehenden Flüssigkeiten vorsichtig abgegossen. Bei Palmitin- und Stearinsäure wurden Boden und Seitenwände eines Becherglases mit einer Schicht geschmolzener Säure überzogen; nachdem diese erstarrt, wurde das Glas mit Wasser gefüllt und zwei Tage bedeckt hingestellt.

Ferner wurden Versuche mit Gerbsäure-, Eiweiss- und Gelatinelösungen angestellt. Erstere wurde durch Einrühren von 20 g Tanninpulver in $^1/_4$ Liter Wasser erhalten, welches mehrere Tage darauf stehen blieb, bis die gelbbraune Lösung sich geklärt hatte. Durch Verdünnung dieser Lösung wurde eine zweite von der halben Concentration hergestellt. Ein wässeriger Auszug von Eichenrinde gab sehr ähnliche Resultate.

1) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 47. p. 281. 1890.

Die Lösungen von Hühnereiweiss sind immer schwach trübe. Zur Entfernung schwebender Hautstücke wurden sie durch Papierfilter gegeben. Die Gelatine wurde in kochendem Wasser aufgelöst und untersucht, sobald sie auf die Zimmertemperatur von 15^0 erkaltet war, bei welcher sämtliche Beobachtungen angestellt wurden. Sie war dann noch dünnflüssig und ziemlich klar; die Gelatinirung und stärkere Trübung erfolgte erst nach längerem Stehen.

Alle Lösungen wurden mit Leitungswasser hergestellt, nur zu den Fettsäuren und der zum Vergleich hinzugenommenen Seifenlösung wurde destillirtes Wasser benutzt.

Die Ausführung der Beobachtungen geschah in der Weise, dass ein gut gereinigtes Becherglas mit abgeschliffenem Rande mit der betreffenden Flüssigkeit bis zum Ueberfliessen gefüllt und durch Abstreifen mittels Messingschiebers eine frische Oberfläche gebildet wurde. Die Oberflächenspannung wurde dann wie oben gemessen, zunächst so schnell als möglich nach dem Abstreifen (nach etwa 5—10 Secunden), dann wieder nach einer Minute, nach zehn Minuten, einer Stunde und acht Stunden. In der folgenden Zusammenstellung der Resultate bedeutet *A* die ursprünglich erhaltene Harzlösung und *B* eine verdünnte von halber Concentration. Bei den stärker löslichen Substanzen ist die Gewichtsmenge in Gramm pro Liter bemerkt.

Gelöste Substanz	Verflossene Zeit				
	5—10 Sec.	1 Min.	10 Min.	1 Stunde	8 Stunden
Colophonium *A*	0,95	0,78	0,75	0,74	0,71
„ *B*	0,99	0,89	0,85	0,83	0,77
Mastix *A*	0,97	0,90	0,84	0,78	0,76
„ *B*	1,00	0,97	0,88	0,81	0,78
Schellack	1,00	1,00	0,99	0,93	0,87
Palmitinsäure	0,87	0,77	0,69	0,65	0,62
Stearinsäure	1,00	1,00	0,99	0,92	0,87
Tannin 80 g	0,75	0,66	0,60	0,56	0,54
„ 40 g	0,84	0,68	0,60	0,56	0,55
Gelatine 10 g	0,92	0,88	0,79	0,73	0,69
Eiweiss 11 g	0,99	0,85	0,82	0,78	0,75
„ 2,4 g	1,00	0,93	0,85	0,83	0,81
Seife 0,1 g	0,84	0,50	0,49	0,49	0,49

Diese Tabelle zeigt, dass in der That *die Oberflächenspannung von Lösungen gewisser organischer Stoffe von selbst beim Stehen abnimmt* und sich auf einen, von der Substanz und Concentration abhängigen definitiven Wert (T_d) einstellt. Anfangs ist die Abnahme stets am schnellsten, sodass bei den stark wirkenden Lösungen die Normalspannung (T_n) mit dem hier angewandten Verfahren überhaupt nicht zu erreichen war. Soweit dieselbe beobachtet werden konnte, schien sie meist nur unbedeutend von der des reinen Wassers abzuweichen, mit Ausnahme der Gelatine, bei welcher die anfangs gemessene Spannung 0,92 normal zu sein schien.

Es möge noch besonders hervorgehoben werden, dass es sich bei der hier behandelten Erscheinung der freiwilligen Anomalie nicht um einen Einfluss der betreffenden Substanz auf die innere Cohäsion handelt. Geringe Spuren von Alkohol oder Campher setzen zum Beispiel ebenfalls die Oberflächenspannung des Wassers stark herab, doch ist bei diesen Lösungen kein Unterschied zwischen einer frisch gebildeten Oberfläche und einer schon längere Zeit bestehenden zu bemerken. Hier rührt also die Verminderung der Spannung von einer Aenderung der Cohäsion und nicht von einer Anomalie der Oberfläche her. Ob man es mit ersterer oder letzterer zu thun hat, ist leicht an der normalen oder anomalen Oberflächenströmung zu erkennen.

Harze, Palmitin- und Stearinsäure lösen sich offenbar nur in ganz geringen Spuren im Wasser; doch dass wirklich eine Lösung stattfand, beweist eben die Oberflächenwirkung, sowie in einigen Fällen der Geruch. Vielleicht löst sich auch nicht das Harz als Ganzes, sondern nur irgend ein Bestandteil desselben.

Auf Eiweisslösungen bildet sich zugleich mit dem Sinken der Spannung eine starre oder wenigstens sehr zähe Haut, die bei Harzlösungen nur auftritt, wenn die anomal gewordene Oberfläche nachträglich verkleinert wird. Das Starrwerden der Oberfläche der Eiweisslösungen fand innerhalb einiger Minuten statt, weshalb die weiteren Spannungsmessungen dann sehr ungenau waren. Auf verdünnten (blassgelben) Gerbsäurelösungen bildet sich ebenfalls eine starre Haut; bei den in der Tabelle angegebenen stärkeren Concentrationen indess blieb die Oberfläche auch nach langem Stehen stets beweglich.

Aenderung der Concentration scheint sowohl bei den Gerbsäurelösungen als bei den übrigen mehr die anfängliche Geschwindigkeit des Sinkens als die definitive Anomalie zu beeinflussen.

Wurde die Oberfläche einer Colophoniumlösung in der Rinne stark verkleinert, sodass $T < T_d$ wurde, so stieg die Spannung wieder von selbst auf 0,71. Ob ähnliches von allen wirksamen Lösungen gilt, ist bisher noch nicht festgestellt worden, doch ist es sehr wahrscheinlich.

IV. Emulsionen.

Wenn in Wasser Teilchen einer wirksamen Substanz, wie Fett oder Harz, schweben, und die Substanz zugleich eine solche ist, gegen welche Wasser eine schwache Adhäsion hat, so werden diejenigen Teilchen, welche von unten der Oberfläche sehr nahe kommen, sodass sie nur noch von einer ganz dünnen Wasserschicht bedeckt sind, diese Schicht durchbrechen, indem sich das Wasser mit Randwinkel von ihnen zurückzieht, und werden auf der Oberfläche schwimmend Lösungsströme geben. Da nun die Oberfläche von Fetten, Fettsäuren und Harzen in der That nicht durch Wasser benetzbar ist, so war zu erwarten, dass Trübungen oder Emulsionen dieser Substanzen ein starkes freiwilliges Sinken der Spannung zeigen würden.

In der That findet bei diesen Emulsionen meist ein so rasches Sinken statt, dass die normale Spannung überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Das Sinken ist anfangs am schnellsten und wird langsamer, wenn die Oberflächenspannung sich dem definitiven Werte T_d nähert, auf welchem sie zuletzt stehen bleibt. Wird sie dagegen durch Contraction der Oberfläche noch unter T_d erniedrigt, so steigt sie von selbst wieder bis auf diesen Wert, und zwar ebenfalls mit abnehmender Geschwindigkeit. Der Wert T_d ist jedoch nur bei sehr starken Trübungen scharf bestimmt und scheint desto niedriger zu sein, je grösser die Concentration der Emulsion ist.

Es wurden z. B. folgende definitive Spannungen beobachtet: bei einer Oelemulsion 0,60—0,62, bei einer Oelsäureemulsion 0,48, einer durch Schütteln mit heissem Wasser und wieder Erkaltenlassen hergestellten Stearinsäureemulsion 0,56, bei Kuhmilch

zwischen 0,57 und 0,63, etwa 0,58. Ferner bei einer durch Vermischung einer alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen Palmitinsäureemulsion 0,44 oder mit weniger Alkohol 0,62, bei ebenso hergestellter Emulsion von Colophonium 0,68 und von Schellack 0,72. Mit Alkohol hergestellte Stearinsäureemulsion wirkte merkwürdigerweise nicht auf die Oberfläche.

Etwas eingehender wurde die Mastixtrübung untersucht. Zunächst wurde festgestellt, dass solange die Normalspannung überhaupt zu erreichen war, dieselbe von dem Grade der Trübung unabhängig und nur durch den Alkoholgehalt bestimmt war. Annähernd durfte dies daher auch für die stärkeren Trübungsgrade vorausgesetzt werden.

Dann wurde T'_d nach achtstündigem Stehen gemessen erstens bei Zusatz von einigen Cubikcentimetern mastixhaltigen Alkohols, zweitens indem eine starke alkoholische Mastixlösung nur tropfenweise zugesetzt wurde, wobei die bez. Maximalspannungen T_n = 0,88 und gleich 1 waren.

I. Mit viel Alkohol	T_n = 0,88,
Schwache Trübung	T_d = 0,73,
Starke Trübung	T_d = 0,69.
II. Mit sehr wenig Alkohol	T_n = 1,
Schwache Trübung, kaum oder gar nicht sichtbar	T_d = 0,83,
Schwach blaue Trübung	T_d = 0,81,
Stark blaue Trübung	T_d = 0,76.

Später wurden noch in der Rinne Beobachtungen an folgenden Emulsionen gemacht.

I. $^1/_2$ g Mastix in 20 ccm Alkohol, davon 20 ccm in 1 Liter Wasser, T_n = 0,90.

Die Spannung sank nach der Ausdehnung augenblicklich auf 0,86, sodass die Normalspannung nicht erreicht werden konnte, und im Laufe einiger Minuten auf 0,77. Nach voraufgegangener Contraction stieg sie auf etwa 0,73.

II. $^1/_2$ g Mastix in 30 ccm Alkohol, davon 10 ccm in 1 Liter Wasser, T_n = 0,945.

Die Spannung fiel in einigen Minuten auf 0,78 und stieg bis auf 0,76.

III. 50 mg Mastix in 20 ccm Alkohol. Von dieser Lösung wurden 16 Tropfen einem Liter Wasser zugesetzt, wobei die

Trübung unsichtbar und $T_n = 1$ blieb. Die Wirkung dieser äusserst schwachen Trübung war noch hinreichend, um die Oberfläche in einer halben Stunde anomal zu machen. Die absolute Harzmenge pro ccm Wasser betrug in derselben, da ungefähr 45 Tropfen der Lösung 1 ccm ausmachten, also ein Tropfen $^1/_{18}$ mg, 16 Tropfen 0,888 mg Mastix enthielten, 0,000888 mg, in Wirklichkeit etwas weniger, da das abgewogene Harz bei der Auflösung im Alkohol einen Rückstand liess.

Da, wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, Colophonium und Mastix spurenweis in Wasser löslich sind, so müssen sich natürlich auch die Emulsionsteilchen in dem umgebenden Wasser lösen, und man könnte vermuten, dass hierauf die Oberflächenwirkung von Harz- und anderen Emulsionen zurückzuführen sei. Für die Colophonium- und Palmitinsäureemulsion würde diese Erklärung wohl ausreichen, doch kaum für diejenigen von Schellack und Stearinsäure. Die Oberflächenspannung von Schellacktrübungen sank ebenso rasch, wie die der übrigen Harztrübungen, während ich mit Lösungen desselben nur sehr schwache Wirkungen erhalten konnte.

Mit Mastixtrübungen wurden zur Prüfung der Frage Filtrirversuche angestellt. Die zur Reinigung der Salzlösungen verwendeten Kohlenfilter liessen die Trübung fast unverändert durch; durch Thonzellen dagegen wurde die Flüssigkeit, wenn die Harzteilchen nicht zu fein waren, geklärt und verlor damit auch den grössten Teil ihrer Oberflächenwirkung. Hiernach scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass sowohl feste als flüssige suspendirte Teilchen auch direct auf die Oberflächenspannung wirken. Es kann somit die Verunreinigung, welche die Oberfläche von Wasser und wässerigen Salzlösungen aus der inneren Flüssigkeit empfängt, ebensogut von suspendirten als von gelösten Substanzen ausgehen.

Ob nun vielleicht die Oberflächenwirkung der colloidalen Lösungen ebenfalls auf ihre innere Inhomogenität oder Trübung zurückzuführen, und wie der Vorgang bei den Harz- und Fettsäurelösungen zu denken ist, darüber möchte ich noch keine bestimmte Ansicht aussprechen. Nur soviel kann behauptet werden, *dass, wenn einer wässerigen Flüssigkeit, sei es in suspendirter oder in gelöster Form eine Substanz beigemengt ist, die mit einer reinen Wasseroberfläche in Berührung gebracht*

einen Lösungsstrom erzeugen würde, diese wässerige Flüssigkeit ein spontanes Sinken der Oberflächenspannung zeigt.

Auf eine nicht uninteressante Folge der Oberflächenanomalie der Emulsionen möge zum Schluss noch hingewiesen werden. Wird die Oberfläche einer Emulsion stark verkleinert, nachdem sie schon einige Zeit bestanden hat, so werden die auf ihr angesammelten trübenden Teilchen, da sie nicht wieder in das Innere der Flüssigkeit gelangen können, einander genähert, und falls sie fest sind, wie bei den Harzen, schliessen sie sich zu einer starren Haut zusammen. Nun bedeutet beim Schütteln einer Emulsion das Entstehen und Wiederzusammenfallen des Schaumes eine enorme Ausdehnung und Contraction der Oberfläche; es ist also natürlich, dass sich beim Platzen der Blasen hautartige Gebilde abscheiden, die zunächst auf die Oberfläche der tiefer liegenden Blasen und bei erneutem Schütteln auch in das Innere der Flüssigkeit übergehen. In der That nimmt der anfangs durchsichtige Schaum einer Colophoniumemulsion nach oftmaliger Wiederholung des Schüttelns immer mehr ein trübes und starres Aussehen an, genau so wie die Schaumblasen von Milch, wenn sich beim Buttern die Fettteilchen abzuscheiden beginnen; und zuletzt scheidet sich auch das Harz in Form von Körnchen mit schaumiger Structur ab, die sich nicht wieder in der Emulsion verteilen. Es liegt daher nahe, *den Process der Butterbereitung als einen Oberflächenvorgang aufzufassen*, da derselbe ja ebenfalls mit einer fortwährenden Neubildung und Contraction von Oberflächen verbunden ist und eine Temperatur erfordert, bei der die Butter fest ist. Die Butterklümpchen würden dann Conglomerate von starren Bläschen sein, was auch mit dem Aussehen unter dem Mikroskop gut übereinzustimmen scheint.

Bisher wurde, soviel mir bekannt ist, die Butterabscheidung durch ein Zusammenbacken der Fettkügelchen im Innern der Flüssigkeit erklärt, wozu es der Annahme trennender Hüllen bedurfte, die durch die starke Bewegung zerrissen würden, oder nach Soxhlet[1]) eines überkalteten Zustandes der Fettteilchen.

1) F. Soxhlet, Landwirtschaftl. Vers.-Stationen, **19.** p. 118—155; Kirchner, Handbuch der Milchwirtschaft, p. 270. 1882.

Letzterer mag vielleicht auch eine gewisse Rolle bei dem Vorgange spielen, doch ist gegen die bisherigen Erklärungen einzuwenden, dass im Innern der Flüssigkeit das Zusammentreffen zweier Fettteilchen immer nur ein zufälliges sein kann, da ihr mittlerer Abstand auch bei lebhaftester Circulationsbewegung unverändert bleibt, während sie in der Oberfläche gewissermaassen mit Gewalt gegeneinander gepresst werden. Das in der anomalen Oberflächenschicht gelöste Fett und Eiweiss spielt hierbei noch die Rolle eines verbindenden Kittes. Sind aus solchen Oberflächenhäuten erst einmal kleine Butterbläschen gebildet, so ballen sich diese vermöge ihrer Klebrigkeit rasch zu grösseren Konglomeraten zusammen, während das viel festere Harz immer feinkörnig bleibt.

Wurden durch Schütteln mit heissem Wasser aus Palmitinsäure, Stearinsäure, Talg oder gut ausgewaschener Butter Emulsionen hergestellt und nach dem Erkalten aufs neue geschüttelt, so entstanden ebenfalls ähnliche Oberflächenabscheidungen. Das Verhalten dieser sowie auch der Harzemulsionen unterscheidet sich nur dadurch von demjenigen der Milch, dass bei ihnen die Oberflächenabscheidung durch Schütteln unbegrenzt fortgesetzt werden kann, solange überhaupt eine Trübung vorhanden ist, während aus einmal ausgebutterter Milch bekanntlich kein Fett mehr zu gewinnen ist.

(Eingegangen 21. Mai 1902.)

---

11. *Ueber einige neuere Beobachtungen von magneto-optischen Wirkungen;*
von W. Voigt.

1. Die merkwürdigen Beobachtungen des Hrn. Corbino über magnetische Drehung der Polarisationsebene in den Absorptionsstreifen des Natriumdampfes[1]) habe ich seiner Zeit mit den Resultaten der Theorie verglichen und letzterer entsprechend gefunden.[2]) Dabei musste ich mich an die vom Beobachter gegebene Beschreibung des Phänomens halten und mich auf den Nachweis beschränken, dass etwas dieser Beschreibung Entsprechendes von der Theorie verlangt wird. Neuere Mitteilungen des Hrn. Corbino[3]) über weitere Beobachtungen machen es sicher, dass die von ihm wahrgenommene Erscheinung etwas anders aufgefasst werden muss, als seiner Zeit geschehen ist; ich werde aber zeigen, dass sie sich der Theorie auch dann noch völlig zwanglos fügt.

Es ist offenbar sehr schwierig, eine wenig markirte Erscheinung so zu beschreiben, dass in der Beschreibung nicht bereits eine Deutung enthalten ist. Die wenige Zeilen umfassende Schilderung, die Hr. Corbino von dem fraglichen Phänomen gegeben hat, enthält von einer solchen doch genug, um die Vorstellung des Lesers in eine bestimmte Richtung zu lenken. Er spricht davon, dass die Interferenzfransen, die er bei seiner früher beschriebenen Anordnung in den Absorptionsstreifen beobachtet, bei Erregung des Magnetfeldes „geradlinig und horizontal bleiben und sich bei wachsender Feldstärke sehr wenig nach oben verschieben", — die Theorie ergab dies alles als notwendig; und wenn sie zugleich verlangte, dass bei schwachen Feldstärken zunächst eine starke Bewegung des centralen Teiles der Streifen „nach unten" stattfinden müsste, so konnte man sich gegenüber dem Schweigen über eine solche

1) O. M. Corbino, Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **10.** p. 137. 1901.
2) W. Voigt, Ann. d. Phys. **6.** p. 784. 1901.
3) O. M. Corbino, Nuovo Cim. (5) **3.** p. 1. 1902.

Wirkung darauf berufen, dass dieser Vorgang sich nach der Theorie in dem Bereich zwischen den bei schwachen Feldstärken noch gar nicht gesonderten Componenten des Zeeman'schen Duplets abspielen und demnach der Wahrnehmung entziehen müsste. Bedenken konnte nur erregen, dass die schliesslich wahrnehmbaren Streifen immer eine Lage besassen, wie sie einer Drehung der Polarisationsebene um 0^0, $\pm 180^0$, $\pm 360^0, \ldots$ (die alle durch dieselbe Lage des Streifens ausgedrückt sind) entsprechen.

Die neuen Beobachtungen des Hrn. Corbino, die von kleinsten Feldstärken ausgehend anscheinend nichts anderes als eine continuirliche schwache Verschiebung der Streifen nach oben geliefert haben, mussten mir jene Auffassung künstlich und bedenklich erscheinen lassen. Ganz gleichzeitig eingegangene Photogramme, die Hr. Zeeman von dem Phänomen bei genauer Einhaltung der Corbino'schen Versuchsbedingungen erhalten hatte, wirkten in demselben Sinne, denn die Erscheinung sah hier doch erheblich anders aus, als ich nach der Beschreibung vermutet hatte. Keine einfache Verlängerung der Interferenzfransen ausserhalb der Absorptionsstreifen, sondern tiefe diffuse Schatten von der 4—6 fachen Breite von jenen, die in D_2 liegenden überdies durch eine ganz schwache, aber vollkommen deutliche Aufhellung in zwei verticale Streifen, jeder wenig breiter als die Interferenzfransen ausserhalb, geteilt. Dass es sich hier nicht um „geradlinige horizontale" Fransen handelte, war ohne weiteres klar.

Um die bei der Corbino'schen Anordnung überhaupt beobachtbaren Vorgänge richtig zu beurteilen, ist ein ganz wesentlicher Punkt zu beachten, der seiner allgemeineren Bedeutung halber etwas ausführlicher auseinandergesetzt werden soll, nämlich die Zusammenwirkung der verschiedenen einander parallel durch die im Magnetfeld befindliche Flamme hindurchgegangenen Strahlen bei allen derartigen Beobachtungen.

In Bezug auf die Verschiebung der Absorptionsstreifen, also in Bezug auf den sogenannten inversen Zeemaneffect, verhalten sich diese Strahlen (soweit das Feld als homogen gelten kann) sämtlich gleich, denn die Entfernung der Componenten des Zeeman'schen Duplets wird durch Temperatur und Dichte des absorbirenden Dampfes anscheinend ebenso wenig beeinflusst,

wie durch die Länge des von dem Lichte in dem absorbirenden Medium zurückgelegten Weges. Alle diese Umstände influiren aber zum Teil in quantitativ feststehender, zum Teil in noch unbekannter Weise auf die Drehung der Polarisationsebene, und wenn also ein Lichtbündel von einiger Ausdehnung die Flamme durchsetzt, so werden seine verschiedenen Teile im allgemeinen verschiedene Interferenzcurven hervorbringen, und das wahrgenommene Phänomen wird deren Superposition sein. Dabei werden diejenigen Teile der Interferenzfigur, die innerhalb des wirksamen Strahlenbündels *wenig* variiren, sich relativ *scharf*, diejenigen, die *stark* variiren, sich *unscharf* bis zur Unkenntlichkeit darstellen.

Um von dieser Bemerkung die Anwendung auf den vorliegenden Fall zu machen, sei zunächst an das Resultat der Theorie erinnert. Bezeichnet man mit n_1, n_2 die Brechungsindices der beiden circularpolarisirten Wellen in der Flamme, mit χ den Drehungswinkel der Polarisationsebene, mit k einen Parameter, der der Länge l des in der Flamme durchmessenen Weges proportional ist und im übrigen (wie n_1 und n_2) in nicht bekannter Weise von der Temperatur und der Dichte des Dampfes abhängt, bedeutet ferner R die magnetische Feldstärke, c die magneto-optische Constante des Dampfes für die betreffende Absorptionslinie, δ die Abweichung der reducirten Schwingungsperiode $\vartheta = \tau / 2\pi$ an der betrachteten Stelle von der $\vartheta_0 = \tau_0 / 2\pi$, die dem Absorptionsstreifen ursprünglich zukam, endlich ϑ_1 eine dem Absorptionsstreifen unter der gegebenen Temperatur und Dichte individuelle Grösse, so gilt, wie seiner Zeit gezeigt[1]):

$$(1) \qquad \chi \frac{\sqrt{n_1 n_2}}{k} = \frac{P(\Delta^2 - P^2 - 1)}{(\Delta^2 + P^2 + 1)^2 - 4\Delta^2 P^2},$$

wobei

$$(2) \qquad \frac{cR}{\vartheta_1} = P, \quad \frac{2\delta}{\vartheta_1} = \frac{2(\vartheta - \vartheta_0)}{\vartheta_1} = \Delta$$

gesetzt ist.

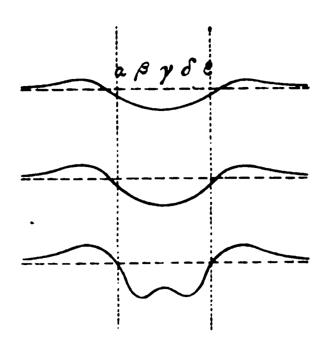
Die Absorptionsmaxima, die den Componenten des Zeeman'schen Duplets entsprechen, liegen nahe bei $\Delta = P$; diese

1) W. Voigt, l. c. p. 786. Formel (8). Ich bemerke, dass in Formel (10) ebenda und auch fünf Zeilen weiter eine Klammer falsch steht; es muss heissen, wie sich weiter unten richtig findet, $4(\sqrt{P^2+1} \pm 1)$.

Stellen fallen nach dem oben Gesagten für alle wirksamen Strahlen merklich zusammen; als Variable kommt sonach in unserem Falle Δ / P in Betracht, das mit Θ vertauscht werden mag. Demgemäss schreiben wir die obige Formel, indem wir zugleich $1 / P = \Pi$ setzen:

$$(3) \qquad \chi \frac{\sqrt{n_1 n_2}}{k} = \frac{\Pi(\Theta^2 - 1 - \Pi^2)}{(\Theta^2 + 1 + \Pi^2)^2 - 4\,\Theta^2} \,.$$

Construirt man die rechte Seite dieser Formel als Function von Θ für von etwa 0,5 bis 5,0 wachsende P, d. h. von 2 bis 0,2 abnehmende Π, so erhält man Curven, die successive die in der nebenstehenden schematischen Figur verzeichneten Typen durchlaufen. Die verticalen Geraden α, ε entsprechen dabei den Absorptionsmaximis der beiden Wellen, bez. den Componenten des Zeeman'schen Duplets.



Soweit $\sqrt{n_1 n_2}/k$ als constant betrachtet werden darf, geben diese Curven zugleich die Formen der Interferenzcurven bei der Corbino'schen Anordnung wieder. Die Veränderlichkeit der beiden Factoren $\sqrt{n_1 n_2}$ und k macht sich in zwei verschiedenen Weisen geltend: k beeinflusst die absolute Grösse der Ordinaten in einer durch den Weg des Strahles in der Flamme bedingten Weise für alle Abscissen gleichmässig, $\sqrt{n_1 n_2}$ bringt dagegen, da es in der Umgebung des Absorptionsstreifens ziemlich schnell von kleineren zu grösseren Werten übergeht, eine Unsymmetrie in die Erscheinung, derart, dass die kleinen Wellenlängen entsprechenden Ordinaten vergrössert, die grösseren entsprechenden verkleinert werden. Wir wollen von dieser Unsymmetrie zunächst absehen; dann können wir trotz der Unbekanntschaft mit der Art des Einflusses der Temperatur und der Dichte des Dampfes auf die verschiedenen Parameter der Formel doch jedenfalls das Folgende aussagen.

Bei einer gegebenen Flamme wird bei einer gegebenen Feldstärke ein continuirliches System der in der Figur construirten Curven (bez. der ihnen entsprechenden Interferenzstreifen) mit

je in verschiedener, aber continuirlicher Weise veränderten Coordinaten zur gemeinsamen Wirkung gelangen. Alle diese Curven passiren in der Nähe von α und ε in steilem Fall, der in Wirklichkeit, wo im Vergleich mit der Figur die verticalen Coordinaten gegenüber den horizontalen sehr stark vergrössert sind, sich meist nur wenig von einem senkrechten unterscheidet. Es werden daher nahezu in den Absorptionsmaximis (α und ε) der beiden Wellen dunkle Flecke in der Nähe der Abscissenaxe erscheinen, die wegen des steilen Einfalles der Interferenzfransen erheblich breiter erscheinen, als die letzteren ausserhalb des Absorptionsstreifens. Eine *absolute* Verdunkelung ist in jenen Teilen deshalb aber unmöglich, weil die beiden interferirenden Wellen hier sehr verschiedene Intensität besitzen und sich deshalb nicht zu linearem Licht zusammensetzen.

Bei wachsender Feldstärke wächst auch P, d. h., alle Curven werden successive mit den (in der Figur nach unten) ihnen folgenden vertauscht; dabei rücken ersichtlich die beschriebenen dunkeln Flecke nach oben, denn die grösseren P entsprechenden Curven schneiden die Geraden α und ε in höheren Punkten.

Verglichen mit den markirten Flecken nahe α und ε werden die Bereiche β und δ nur verwaschene Interferenzstreifen zeigen, denn hier erleiden die Curven mit wachsendem P enorme Aenderungen; dagegen wird in der Mitte bei γ eine schärfere Ausbildung der Interferenzstreifen Platz greifen können, weil hier die Ordinaten mit wachsendem P ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen.

Um nach diesen allgemeinen Bemerkungen auf die von Hrn. Corbino angestellten Beobachtungen zurückzukommen, so ist zu bemerken, dass er mit Sonnenlicht operirte, bei dem die der Stelle γ entsprechende Farbe wegen der Na-Linien in dem Sonnenspectrum fehlte, dass er sehr dichten Na-Dampf benutzte (die Absorptionsstreifen hatten eine Breite gleich dem vierten Teile des Abstandes der beiden D-Linien) und demgemäss wegen der notwendigen Stärke des einfallenden Lichtes den Spalt nicht gar zu fein machen durfte. Es fehlte somit die Partie bei γ überhaupt, die Erscheinung bei β und δ war diffus, die bei α und ε in horizontaler Richtung verbreitert,

— jedenfalls erklärt sich auf diese Weise die unter analogen Umständen von Hrn. Zeeman photographirte Erscheinung, die eine leichte Aufhellung in der Mitte zeigte, vollständig, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Corbino'schen Beobachtungen nichts irgend wesentlich Verschiedenes betroffen haben.

Ist somit erwiesen, dass jene Beobachtungen der Theorie nicht widersprechen, so ist andererseits zuzugeben, dass sie für dieselbe eine nur wenig befriedigende Bestätigung enthalten, insofern sie von dem theoretisch geforderten Verlauf nur einen kleinen Abschnitt und diesen obendrein in verwischter Form wiedergeben. Ich wandte mich daher an Hrn. Zeeman mit der Bitte, die Erscheinung in dem Falle zu verfolgen, dass der Dampf nur geringe Dichte und zugleich das Feld eine so bedeutende Stärke besitzt, dass die Componenten des Duplets sich deutlich voneinander und von der zwischen ihnen auftretenden umgekehrten Linie der Lichtquelle sondern. Ich gebe nachstehend den vorläufigen Bericht (vom 23. Mai) über diese Beobachtungen, den Hr. Zeeman mir freundlichst zur Veröffentlichung überlassen hat.

„Bei den Versuchen, bei deren Ausführung Hr. Hallo mich in eifrigster Weise unterstützt hat, benutzte ich ebenso wie Corbino Interferenzstreifen, welche mit Hülfe eines Quarzkeilsystems mit horizontalen Keilkanten erzeugt wurden. Dieses System stellte ich dicht vor den Spalt des Spectralapparates (Rowland-Gitter, 6,5 m Radius, 14400 Linien pro inch). Hinter dem Spalte, zwischen diesem und dem Gitter war ein kleiner Nicol aufgestellt. Die Gitteraufstellung war die von Runge und Paschen angegebene[1]), wobei paralleles Licht auffällt. Als Lichtquelle diente bei der Mehrzahl der Versuche Bogenlicht, in einigen Fällen Sonnenlicht. Die Distanz der durchbohrten Pole betrug bei den Versuchen, die ich in erster Linie beschreiben will, etwa 4 mm und das dabei erzeugte Feld ungefähr 18000 C.G.S. In dieses Feld wurde eine Gas-Sauerstoffflamme gestellt. Nach Entfernung des polarisirenden Nicols und des Quarzkeilsystems, und nachdem mit einem Glasstabe die Flamme gefärbt war, erschienen im Ge-

1) H. Kayser, Spectralanalyse 1. p. 482. 1900.

sichtsfelde die zwei Componenten der Duplets, worin die *D*-Linien unter Einwirkung des Feldes aufgelöst werden. Zwischen den Linien des Duplets zeigten sich die sehr feinen Absorptionslinien, die der Lichtquelle angehören. Nach Einsetzen des polarisirenden Nicols und des Quarzkeilsystems wurden im Gesichtsfelde horizontale Interferenzstreifen erzeugt. Bei D_1 wurden nun folgende Erscheinungen beobachtet, wenn die Dichte des Natriumdampfes continuirlich geändert, das Feld aber constant gehalten wurde.“

a) „Solange der Natriumdampf äusserst verdünnt war, zeigte sich an der Stelle der umgekehrten Natriumlinie eine sehr kleine Ausbiegung des Interferenzstreifens — sagen wir nach *unten* —, zu gleicher Zeit erschienen die Linien des Duplets etwas stärker wie vor Einschaltung des Keilsystems. Gerade oberhalb des Interferenzstreifens waren dieselben am stärksten, nach oben nahmen sie rasch an Stärke ab.“

„Wurde nun die Dichte des Dampfes vergrössert (obgleich noch immer sehr verdünnt gehalten), dann hoben sich die an die beiden Componenten grenzenden äusseren Teile des Interferenzstreifens weiter nach oben; zu gleicher Zeit löste sich gleichsam der innere Streifen los, wodurch der innere und die äusseren Streifen der Verbindung entbehrten. Die äusseren Teile des inneren Streifens schienen nach unten verschoben.“

„Bei zunehmender Dichte des Dampfes sank der innere Streifen rasch nach unten, die Form des Streifens war ähnlich derjenigen eines Pfeiles mit nach oben gerichteter Spitze. Die äusseren Teile des inneren Streifens verschwanden ganz. Die äusseren Streifen hoben sich immer mehr. Endlich verschwand auch der pfeilförmige Teil des inneren Streifens, während der Streifen weiter herabsank. Es schien jetzt der ganze innere Raum zwischen den äusseren Streifen gleichmässig schwach erhellt, nur die umgekehrte Natriumlinie der Lichtquelle blieb dunkel. Eine weitere Vergrösserung der Dampfdichte verdunkelte das Gesichtsfeld allmählich mehr (vgl. unten d).“

„In einem Felde von 18000 Einheiten konnte die Bewegung des inneren Streifens nach unten über einen Bereich von etwa drei Streifendistanzen verfolgt werden. Dies entspricht einer negativen Drehung von fast 3×180^0, sagen

wir rund 500°. Durch geeignete Regulirung der der Flamme zugeführten Quantität Natrium konnte jedes der beschriebenen Stadien längere Zeit hindurch beobachtet werden".

„Bei D_2 verlief die Erscheinung im wesentlichen auf dieselbe Weise. Nur zeigte die Erscheinung einen eigenen Charakter. Ich erwähne hier allein die etwas andere Form des inneren Streifens, sowie ein schnelleres Verschwinden desselben als bei D_1."

b) „Wurde die Dampfdichte, soviel möglich, constant gehalten, so konnte constatirt werden, dass die negative Drehung bei wachsender Feldstärke *abnimmt*. Diese Verkleinerung der Drehung war ohne Messungen direct zu beobachten, wenn man die Feldstärke z. B. von 18000 auf 25000 ansteigen liess. Diese Aenderung war gerade dann sehr deutlich, wenn die negative Drehung gross war. War dieselbe klein, so konnte constatirt werden, dass dieselbe Aenderung des Feldes eine viel kleinere Aenderung der Drehung zum Vorschein rief."

c) „Die in a) und b) angeführten Beobachtungen sind in schönster Uebereinstimmung mit der Theorie. Die enorme Grösse der negativen Drehung und die Richtung, in der bei wachsender Feldstärke die Drehung sich ändert, wurden von derselben voraus gesagt. Man braucht zur Vergleichung von Theorie und Beobachtung in der letzteren Beziehung nur den Wert von P zu kennen, wofür die Vergleichung stattfinden soll. Nach dem Aussehen der Erscheinung konnte ich in jedem Falle durch Vergleichung mit der Voigt'schen Figur beurteilen, welches P zu wählen war. Mit den grösseren der in a) beobachteten negativen Drehungen correspondiren Werte des P, die man zu 5 oder 7 anschlagen kann. Den kleinsten leicht beobachtbaren Drehungen in dem starken Felde dürften wohl Werte in der Nähe von $P = 1,73$ entsprechen."

d) „Mit sehr dichtem Natriumdampf, wobei also das in a) zuletzt genannte Stadium überschritten war, beobachtete ich Erscheinungen, die wohl mit den von Corbino beobachteten identisch waren. Es war bei meinen Versuchen dann notwendig, die Spaltbreite grösser zu machen, als bei den früheren (a) Beobachtungen, damit die Lichtstärke genügend gross wurde. Nahe der Mitte des Absorptionsstreifens sieht man einen horizontalen Abschnitt eines Interferenzstreifens,

der durch die Feldwirkung anscheinend sehr wenig nach oben verschoben ist. Der horizontale Abschnitt des Streifens ist viel verwaschener und kommt viel weniger zum Vorschein als der in a) beschriebene innere Streifen. Die Zahlenwerte der von mir gemessenen Verschiebungen sind von ganz derselben Grössenordnung wie die von Corbino mitgeteilten. Diese Erscheinungen sprechen wohl nicht gegen die Theorie. Die Umstände sind aber offenbar viel weniger einfach. Es liegen hier noch verschiedene Möglichkeiten zu einer Erklärung vor, und es dürfte daher wünschenswert sein, noch einige weitere Beobachtungen zur Beschränkung der Wahl anzustellen.“ —

2. Geleitet von dem Bestreben, ein magnetisches Analogon zu der von Kerr entdeckten elektrischen Doppelbrechung in festen und flüssigen Körpern zu finden, hat Hr. Majorana in Rom zahlreiche Versuche mit magnetisirbaren Flüssigkeiten angestellt, die ihn schliesslich zu sehr interessanten positiven Resultaten geführt haben. Hr. Majorana teilt mit[1], dass, senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes beobachtet, eine wässerige Lösung von Eisenchlorür spurenweise, eine solche von dialysirtem Eisen oder von Eisenoxyd in colloidaler Lösung sehr deutliche Doppelbrechung zeige, und dass insbesondere eine verdünnte Lösung der letzten Substanz, welche kaum mehr gefärbt erschien, auf einer Länge von 7 cm in einem Felde von ca. 18000 absoluten Einheiten für gelbes Licht einen Gangunterschied der beiden Wellen im Betrage von ungefähr $^1/_4$ einer Wellenlänge ergäbe. Nach einer brieflichen Mitteilung hat Hr. Majorana neuestens Präparate von einer etwa 50 mal so grossen Wirksamkeit dargestellt. Die Umkehrung der Richtung der magnetischen Kraft modificirt die Erscheinungen nicht merklich. Leider hängt die Constitution der benutzten Substanzen noch derartig von Zufälligkeiten bei der Herstellung ab, dass nicht nur die Grössenordnung, sondern auch der Sinn der Doppelbrechung von einem Präparat zum anderen variirt.

Entsinnt man sich, dass die Theorie der magneto-optischen Vorgänge, die ich entwickelt habe[2]), selbst bei Beschränkung

---

1) Q. Majorana, Rend. R. Acc. dei Lincei **11.** p. 374. 1902.
2) W. Voigt, Wied. Ann. **67.** p. 345. 1899.

auf die in der Feldstärke linearen Glieder der Differentialgleichungen für die Richtung normal zu den Kraftlinien eine Doppelbrechung proportional mit dem Quadrate der Feldstärke verlangt, die sich auch bei Na-Dampf direct nachweisen liess[1]), so möchte man zunächst vermuten, dass es sich hier um das analoge, von mir bei schwerem Flintglas fast vergeblich gesuchte[2]) Phänomen bei einer Flüssigkeit handeln möchte.

Dem widerspricht indessen die Thatsache, dass nach der Theorie jene Doppelbrechung von derselben magneto-optischen Constanten abhängt, wie die Drehung der Polarisationsebene in der Richtung der Kraftlinien[3]) (der Faradayeffect), und dass diese Constante bei den untersuchten Körpern nach den von Hrn. Majorana mir gemachten Mitteilungen nicht merklich grösser ist, als für Wasser, die des schweren Flintglases, bei dem die Doppelbrechung unter den günstigsten äusseren Umständen mindestens zweifelhaft blieb, somit längst nicht erreicht.

Ausserdem beobachtete aber Hr. Majorana normal zu den Kraftlinien mit dem beschriebenen Phänomen verbunden und dasselbe gelegentlich an Stärke übertreffend, eine seltsame Drehung der Polarisationsebene des hindurchgehenden (zunächst weissen) Lichtes, die bei Umkehrung des Feldes ihren Sinn beibehielt, die nur wirkte, wenn die einfallende Polarisationsebene gegen die Kraftlinien geneigt war und dann keine constante Richtung bewahrte, sondern je nach dem Präparat die Polarisationsebene entweder stets parallel oder aber stets normal zu den Kraftlinien zu stellen strebte.

Ueber die Natur dieses Phänomens kann meines Erachtens kaum eine Meinungsverschiedenheit herrschen; die vollständige Analogie mit den bei Reflexion an durchsichtigen Körpern beobachteten Drehungen weist darauf hin, dass es sich um eine verschiedene Schwächung der beiden Componenten handelt, die parallel und die normal zu den Kraftlinien polarisirt sind. Der gegebenen Anregung folgend, hat Hr. Majorana seit seiner ersten Publication diesen „magnetischen Pleochroismus“

---

1) l. c. p. 360.
2) l. c. p. 357.
3) l. c. p. 353.

durch die Beobachtung in der That festgestellt. Damit ordnet sich die Erscheinung ausser dem Kerrphänomen auch den Triplets (und den complicirteren Gebilden) des inversen Zeemaneffectes mit anormaler Intensitätsverteilung sehr nahe zu, und es ist von vornherein wahrscheinlich, dass eine Erweiterung der Theorie, analog derjenigen, die jene Phänomene erklärt, auch die Majorana'schen Beobachtungen darstellen wird.

Um nicht bei der Entwickelung der Theorie der magneto-optischen Erscheinungen durch die vielleicht doch nur unvollständig bekannten Gesetze über Elektronenwirkungen zu sehr gebunden zu sein, habe ich mich dabei auf den rein phänomenologischen Standpunkt gestellt, ohne denselben damit als den absolut genommen trefflichsten zu bezeichnen. Thatsache ist, dass es *bis jetzt* nicht gelingt, aus den anderweit bewährten Gesetzen der Elektronenbewegung die complicirteren Fälle des Zeemaneffectes abzuleiten.[1] Der verallgemeinerte Lorentz'sche Ansatz führt unter Umständen zu Gesetzen der *Schwingungszahlen*, die gewissen Beobachtungen entsprechen; es ist aber meines Wissens bisher nicht gelungen, auch nur in einem einzigen Falle die in jenem Ansatz enthaltenen Freiheitsgrade so zu deuten, dass sich einer der beobachteten complicirteren Effecte nach Polarisations- und Intensitätsverhältnissen daraus ergiebt. Doch mögen die, wie mir bekannt, im Gange befindlichen Versuche hier Fortschritte zeitigen; immerhin sind gerade in der hier erforderlichen Richtung Resultate nicht eben wahrscheinlich; denn der Lorentz'sche Ansatz beruht auf der Annahme, dass bei dem Zeemaneffect von dem äusseren Felde eine Arbeit nicht geleistet wird, während die Vorgänge, um die es sich hier handelt, anderer

1) Für die Herleitung der Quadruplets hat Hr. Lorentz (Phys. Zeitschr. 1. p. 39. 1899) bereits den strengen Standpunkt der Elektronenhypothese aufgegeben und ähnlich, wie ich zuvor gethan, *hypothetische* Wechselwirkungen zwischen den Teilen eines Elektronenpaares herangezogen. Aber dieser eine Schritt reicht noch nicht aus, um zu den beobachteten Erscheinungen zu kommen. Diese verlangen vielmehr noch die weitere, mit der Elektronenhypothese schwer vereinbare Annahme, dass der eine der gekoppelten „Freiheitsgrade", wie man sich möglichst neutral ausdrücken kann, *nicht strahlt*, d. h. directe optische Wirkung nicht übt. Die Hervorhebung dieses Resultates war einer der Hauptpunkte in meiner bez. Darlegung (Wied. Ann. 68. p. 356. 1899).

Art sein dürften. Zunächst erscheint aber jedenfalls der phänomenologische Weg als der aussichtsvollere, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass, wie sich z. B. bei der Theorie des Kerrphänomens zeigen liess[1]), aus den so gewonnenen Gleichungen Folgerungen für die Elektronentheorie zu gewinnen sind.

Ich habe demgemäss bei der Entwickelung der Theorie einfach von „für die optische Wirkung der ponderabeln Materie charakteristischen Vectorgrössen $\mathfrak{K}_h$“ gesprochen, die Eigenschwingungen auszuführen vermögen und mit der elektrischen Feldstärke K in linearen Beziehungen von der Form

$$(4)\qquad \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X$$

. . . .

stehen, wobei $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ die Componenten von $\mathfrak{K}_h$, wie X, Y, Z diejenigen von K, ausserdem a_h, b_h, ε_h Constanten bezeichnen. Ich nahm der Erfahrung gemäss an, dass diese Schwingungen von dem äusseren magnetischen Feld R mit den Componenten A, B, C beeinflusst werden, und erhielt dann bei der weiteren Hypothese, dass auch die vervollständigten Formeln in Bezug auf $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ linear sind, sowie dass die Zusatzglieder keine Energie verzehren, unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse mit einer gewissen Notwendigkeit als Ergänzungsglieder *erster* Ordnung in Bezug auf die Feldstärke R das System

$$c_h \left(C \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} - B \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} \right) \text{ etc.},$$

welches bisher sämtliche magneto-optische Erscheinungen erklärt hat, die auf Absorptionslinien mit normalen Zeeman'schen Triplets beruhen oder sich in merklich durchsichtigen Bereichen abspielen.

Bezüglich der Ergänzungsglieder *zweiter* Ordnung hat man nur wenig mehr Wahlfreiheit. Bei Benutzung der früheren Annahmen und bei Einführung neuer Parameter d_h, d_h' müssen sie nach den Symmetrieverhältnissen lauten

$$(d_h A^2 + d_h' B^2 + d_h' C^2) \mathfrak{X}_h + (d_h - d_h') A (B \mathfrak{Y}_h + C \mathfrak{Z}_h) \text{ etc.},$$

oder es müssen an Stelle von $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ *gerade* Differentialquotienten dieser Functionen nach der Zeit stehen. Nimmt

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

man an, dass wie die Glieder erster, so auch die zweiter Ordnung im Zustande der *Ruhe* verschwinden (also, anschaulicher in der Sprache der atomistischen Hypothese ausgedrückt, nur *bewegte* Elektronen magnetischen Kräften unterliegen), so ist der einfachste Ansatz der, welcher die *zweiten* Differentialquotienten enthält. Wir wollen denselben hier verfolgen. Ihm entspricht ein Anteil an der Energie

$$\frac{1}{8\pi}\left\{(d_h A^2 + d_h' B^2 + d_h' C^2)\left(\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}\right)^2 + \ldots + \ldots \right.$$
$$\left. + 2(d_h - d_h')\left(B C \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + \ldots + \ldots\right)\right\},$$

während die Glieder erster Ordnung einen solchen Anteil überhaupt nicht ergeben.

Fällt die Z-Axe mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien zusammen, so nehmen die so vervollständigten Gleichungen (4) die Gestalt an

$$(5)\quad \begin{cases} \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + (b_h + d_h' R^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} = \varepsilon_h X, \\ \mathfrak{Y}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + (b_h + d_h' R^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} - c_h R \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} = \varepsilon_h Y, \\ \mathfrak{Z}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + (b_h + d_h R^2)\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h Z. \end{cases}$$

Das Medium wird also beim Fehlen der Wirkungen erster Ordnung durch diejenigen zweiter Ordnung in gewöhnlicher Weise doppeltbrechend und pleochroitisch. Wir wollen uns im Anschluss an die Majorana'schen Beobachtungen, wo die c_h fast unmerklich waren, auf den Fall verschwindender c_h beschränken.

Für eine ebene Welle, die senkrecht zu den Kraftlinien fortschreitet, erhält man die Werte der Brechungs- und Absorptionsindices n und $\varkappa$, je nachdem die elektrischen Schwingungen senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien liegen,

$$(6)\quad \begin{cases} n_s^2(1 - \varkappa_s^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 \Delta_h'}{N_h'}, \quad 2 n_s^2 \varkappa_s = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \vartheta^3}{N_h'}, \\ n_p^2(1 - \varkappa_p^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 \Delta_h}{N_h}, \quad 2 n_p^2 \varkappa_p = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \vartheta^3}{N_h}, \end{cases}$$

wobei:

$$(7)\quad \begin{cases} \Delta_h = \vartheta^2 - (b_h + d_h R^2), \quad \Delta_h' = \vartheta^2 - (b_h + d_h' R^2), \\ N_h = \Delta_h^2 + a_h^2 \vartheta^2, \quad N_h' = \Delta_h'^2 + a_h^2 \vartheta^2. \end{cases}$$

Beachtet man, dass $b_h = \vartheta_h^2$ das Quadrat der reducirten Eigenschwingungsdauer des Vectors $\mathfrak{R}_h$ bezeichnet, so erkennt man, dass die Einwirkung der Ergänzungsglieder sich darauf beschränkt, für die s- und die p-Welle *diese* Schwingungsdauer in verschiedener Weise zu verändern und somit die für n und $n\varkappa$ charakteristischen Curven in fast ungeänderter Form innerhalb der Scala der Wellenlängen um mit R^2 proportionale Beträge zu verschieben. Bei Anwesenheit sehr feiner Absorptionslinien würden also Duplets von der für elektro-optische Wirkungen signalisirten Art[1]) entstehen können, aber die Componenten würden ihre Intensitäten im wesentlichen beibehalten. Pleochroismus und Doppelbrechung sind dabei wesentlich Wirkungen jener Verschiebungen; wenn dieselben also bei den von Hrn. Majorana untersuchten Substanzen (im Gegensatz zu dem bei dem analogen elektro-optischen Phänomen Gefundenen) bedeutende Beträge erreichen, so wird man daraus auf beträchtliche Werte d_h und d_h' schliessen müssen.

In den von Hrn. Majorana untersuchten Fällen ist $\varkappa^2$ neben Eins zu vernachlässigen und auch $n_s - n_p$ sehr klein neben $n_s + n_p$. Demnach kann man hier schreiben

$$(8)\quad \begin{cases} n_s - n_p = \dfrac{1}{2\,n_0} \sum \dfrac{\varepsilon_h\, \vartheta^2 (\Delta_h'\, N_h - \Delta_h\, N_h')}{N_h\, N_h'}, \\[2ex] n_s \varkappa_s - n_p \varkappa_p = \dfrac{1}{2\,n_0} \sum \dfrac{\varepsilon_h\, a_h\, \vartheta^3 (N_h - N_h')}{N_h\, N_h'}, \end{cases}$$

oder bei Vernachlässigung von $\vartheta^4 d_h^2 R^4$ neben $(\vartheta^2 - b_h)^2 = \Theta_h^2$

$$(9)\quad \begin{cases} n_s - n_p = \dfrac{R^2 \vartheta^2}{2\,n_0} \sum \dfrac{\varepsilon_h (\Theta_h^2 - a_h^2\, \vartheta^2)(d_h' - d_h)}{N_h\, N_h'}, \\[2ex] n_s \varkappa_s - n_p \varkappa_p = \dfrac{R^2 \vartheta^3}{n_0} \sum \dfrac{\varepsilon_h\, a_h\, \Theta_h (d_h' - d_h)}{N_h\, N_h'}. \end{cases}$$

Den Quotienten aus diesen beiden Werten darf man als *das Verhältnis von Doppelbrechung und Pleochroismus* für das bestimmte, dem Feld ausgesetzte Medium und die bestimmte Wellenlänge bezeichnen.

Alle Formeln werden hervorragend einfach, wenn das Medium in seinem optischen Verhalten (wie häufig wenigstens

1) W. Voigt, Wied. Ann. **69.** p. 312. 1899; Ann. d. Phys. **4.** p. 197. 1901.

angenähert zutrifft) durch *nur einen* im Ultravioletten gelegenen Absorptionsstreifen allein oder hervorragend bestimmt wird, in welchem Fall wir einfach die Indices h beseitigen. Insbesondere wird hier

$$(10)\qquad \frac{n_s - n_p}{n_s \varkappa_s - n_p \varkappa_p} = \frac{\Theta^2 - a^2 \vartheta^2}{2 a \Theta \vartheta}.$$

Nun ist unter den vorausgesetzten Umständen ausserhalb des Magnetfeldes

$$(11)\qquad \frac{n_0^2 - 1}{2 n_0^2 \varkappa} = \frac{\Theta}{a \vartheta};$$

setzt man also

$$(12)\qquad \frac{2 n_0^2 \varkappa_0}{n_0^2 - 1} = \operatorname{tg} \varphi,$$

so ergiebt sich

$$(13)\qquad \frac{n_s \varkappa_s - n_p \varkappa_p}{n_s - n_p} = \operatorname{tg} 2 \varphi.$$

Wegen des im Falle der Majorana'schen Beobachtungen stets positiven $n_0^2 - 1$ und des äusserst kleinen $\varkappa_0$ ist hier auch φ sehr klein positiv; gleiches gilt sonach auch für das Verhältnis des Pleochroismus zur Doppelbrechung.

Besitzt die einfallende lineär polarisirte Welle für die elektrischen Schwingungen gegen die Kraftlinien ein Azimut ψ, die austretende das Azimut χ, so ist

$$(14)\qquad \operatorname{tg} \chi = \operatorname{tg} \psi \, e^{\frac{2 \pi l}{\lambda}(n_s \varkappa_s - n_p \varkappa_p)},$$

wobei l die Länge des Lichtweges in dem activen Medium und λ die Wellenlänge in Luft bezeichnet. Zugleich ist die Verzögerung der austretenden s- gegen die p-Componente

$$(15)\qquad \delta = \frac{2 \pi l}{\lambda}(n_s - n_p).$$

Die Combination der Formeln (14), (15) und (16) ergiebt

$$(16)\qquad \operatorname{tg} \chi = \operatorname{tg} \psi \, e^{\delta \cdot \operatorname{tg} 2 \varphi},$$

und damit eine merkwürdige Beziehung zwischen den verschiedenen, bei dem Phänomen vorkommenden Grössen, die natürlich, wie ähnlich erhaltene Beziehungen aus den Gliedern erster Ordnung, wegen der der Wirklichkeit höchstens in einiger Annäherung entsprechenden Voraussetzungen im besten Falle nur angenähert erfüllt sein kann.

Immerhin darf man die Resultate, die im Vorstehenden für Medien mit nur einem im Ultravioletten liegenden Ab-

sorptionsstreifen entwickelt sind, als Fingerzeige für sehr wahrscheinliche qualitative oder angenäherte quantitative Gesetze ansehen.

In Bezug hierauf ist nun ein brieflicher Bericht, den ich von Hrn. Majorana erhielt, bevor jener noch von den Resultaten der Theorie wusste, von hervorragendem Interesse. Derselbe lautet in Bezug auf eine wässerige Lösung von dialysirtem Eisen folgendermaassen:

1. Je nach der Lösung kommt vor: a) positive Doppelbrechung, b) negative Doppelbrechung, c) eine Doppelbrechung, die bei sehr schwachen Feldern positiv ist, bei wachsender Feldstärke durch Null hindurchgeht und dann negativ bleibt.

Die Fälle a) und c) sind die häufigsten.

2. Die Doppelbrechung ist dem Quadrate der Feldstärke proportional (mit Ausnahme der kleinen anfänglichen Anomalie des Falles c), indirect proportional mit dem Quadrat der Wellenlänge und direct proportional der Concentration.

3. Einige Substanzen des Typus c) zeigen eine sehr starke Doppelbrechung. In einem Felde von 18000 C.G.S. gab eine Lösung von der Dichte 1,001 in einem Trog von 7 cm Länge für grünes Licht eine Phasendifferenz von 12 Wellenlängen.

In Bezug auf die Absorption einfallenden natürlichen Lichtes verhalten sich die Substanzen von den Typen a) und c) verschieden.

Typus a). Bei Beobachtung ohne Analysator ergiebt sich für Fortpflanzung sowohl $\parallel$ als $\perp$ zu den Kraftlinien Aufhellung und Verbreiterung des Spectrums. Bei Beobachtung mit einem Nicol in der Richtung $\perp$ zu den Kraftlinien zeigt sich Aufhellung und Verbreiterung, wenn dessen Hauptschnitt $\perp$, Verdunkelung und Zusammenziehung, wenn er $\parallel$ zu den Kraftlinien liegt.

Typus c). Während der Periode negativer Doppelbrechung giebt die Beobachtung ohne Analysator $\perp$ zu den Kraftlinien Aufhellung, $\parallel$ dazu Verdunkelung. Bei Beobachtung mit einem Nicol $\perp$ zu den Kraftlinien zeigt sich Aufhellung, wenn dessen Hauptschnitt $\parallel$, Verdunkelung, wenn dessen Hauptschnitt $\perp$ zu den Kraftlinien liegt.

Was die Vergleichung dieser Erfahrungsthatsachen mit der Theorie angeht (wobei von der anfänglichen Anomalie im Falle c) vorerst abgesehen werden mag), so kommt zunächst die erste

Formel (9) für die Grösse der Doppelbrechung in Betracht. Die Proportionalität mit R^2 ist Folge unseres Ansatzes, die Proportionalität mit der Concentration ergiebt sich für alle analogen optischen Eigenschaften verdünnter Lösungen aus der Thatsache, dass unter diesen Voraussetzungen die schwingenden Teile der gelösten Substanz nicht aufeinander einwirken, und demgemäss die Parameter a_h, b_h, c_h, d_h von der Concentration unabhängig sind, ε_h aber der Concentration proportional ist. Die (angenäherte) Proportionalität mit $1/\lambda^2$ bez. $1/\vartheta^2$ ergiebt sich aus der betreffenden Formel, weil in dem Falle, dass (wie fast immer) die maassgebenden Absorptionsstreifen weit im Ultravioletten liegen, Θ_h mit ϑ^2, N_h und N_h' mit ϑ^4 angenähert proportional sind.

Bezüglich der Absorption sagt die Formel (13) aus, dass senkrecht zu den Kraftlinien der Welle mit grösserem Brechungsindex auch die grössere Absorption zukommt, und man erkennt leicht, dass dies gerade der Inhalt der Majorana'schen Beobachtungen mit einem Nicol ist. Daneben ergeben die letzteren aber auch das merkwürdige Resultat entgegengesetzter Vorzeichen der Parameter d_h und d_h'. Eine Aufklärung über das Verhältnis von deren absoluten Werten liefern die Beobachtungen ohne Nicol; denn bei diesen kommen in der Richtung normal zu den Kraftlinien beide Absorptionen gleichzeitig zur Geltung. Diese Resultate haben aber zunächst noch keine theoretische Bedeutung.

Es ist nicht ohne Interesse, dass die Angaben des Hrn. Majorana sich in einer so glücklichen Weise ergänzen, dass sie zusammengenommen so ziemlich jede Willkürlichkeit in dem p. 883 gemachten Ansatz beseitigen. Würde man statt der zweiten Differentialquotienten die nullten oder ersten benutzen (wo im letzteren Falle die Ergänzungsglieder die Dämpfung der Schwingungen vermehren würden), so ginge dabei die allseitige Uebereinstimmung der Theorie mit der Beobachtung verloren. Nachdem aber diese Uebereinstimmung hervorgetreten ist, kann man sich meines Erachtens bei weiteren Beobachtungen vertrauensvoll von den vervollständigten Formeln (5) leiten lassen.

Abschliessend mag noch ein Blick auf die Bedeutung dieser Gleichungen geworfen werden. Dieselben unterscheiden

sich von dem Ansatz, der die bekannten elektro-optischen Erscheinungen erklärt[1]), nur durch die Vertauschung der elektrischen mit den magnetischen Feldcomponenten und der in sie multiplicirten $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ mit den $\partial^2 \mathfrak{X}_h / \partial t^2$, $\partial^2 \mathfrak{Y}_h / \partial t^2$, $\partial^2 \mathfrak{Z}_h / \partial t^2$. Während also, nach den Vorstellungen der Elektronentheorie gedeutet, das *elektrische* Feld die *quasielastischen Kräfte* polar verändert — was sich auch innerhalb des Kreises jener Vorstellungen vollständig begründen lässt —, so verändert das *magnetische* Feld gemäss den Ergänzungsgliedern zweiter Ordnung die scheinbare *Masse* der Elektronen polar.

Göttingen, Anfang Juni 1902.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **69**. p. 310. 1899.

(Eingegangen 8. Juni 1902.)

12. *Ueber die Entladungen eines Condensators durch n parallelgeschaltete Drähte*[1]; *von A. Garbasso.*

1. Eine Capacität C, deren Ladung zur Zeit t q ist, wird zur Erde durch n Drähte abgeleitet.

Nennt man i_ν. W_ν und L_ν die Stromintensität, bez. den Widerstand und den Selbstinductionscoefficienten für den ν^{ten} Draht, und bezeichnet dabei mit $M_{\nu\mu}(=M_{\mu\nu})$ den Coefficienten der gegenseitigen Induction für Drähte ν und μ, so bekommen die Gleichungen des Problems folgende Form:

$$(1)\quad \begin{cases} W_1 i_1 + L_1 \dfrac{d i_1}{d t} + M_{12} \dfrac{d i_2}{d t} + \ldots + M_{1\nu} \dfrac{d i_\nu}{d t} + \ldots \\ \qquad + M_{1n} \dfrac{d i_n}{d t} = \dfrac{q}{C}, \\ W_2 i_2 + M_{21} \dfrac{d i_1}{d t} + L_2 \dfrac{d i_2}{d t} + \ldots + M_{2\nu} \dfrac{d i_\nu}{d t} + \ldots \\ \qquad + M_{2n} \dfrac{d i_n}{d t} = \dfrac{q}{C}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ W_\mu i_\mu + M_{\mu 1} \dfrac{d i_1}{d t} + M_{\mu 2} \dfrac{d i_2}{d t} + \ldots + M_{\mu\nu} \dfrac{d i_\nu}{d t} + \ldots \\ \qquad + M_{\mu n} \dfrac{d i_n}{d t} = \dfrac{q}{C}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ W_n i_n + M_{n1} \dfrac{d i_1}{d t} + M_{n2} \dfrac{d i_2}{d t} + \ldots + M_{n\nu} \dfrac{d i_\nu}{d t} + \ldots \\ \qquad + L_n \dfrac{d i_n}{d t} = \dfrac{q}{C}, \\ i_1 + i_2 + \ldots + i_\nu + \ldots + i_n = - \dfrac{d q}{d t}. \end{cases}$$

Der Einfachheit halber wollen wir setzen:

$$\frac{d}{d t} = D,$$

$$W_\nu + L_\nu D = L_{\nu\nu}, \qquad \nu = 1,2 \ldots n,$$

$$M_{\nu\mu} D = L_{\nu\mu}, \qquad \nu, \mu = 1,2 \ldots n, \qquad \nu \gtrless \mu,$$

also:

1) Es bildet diese Arbeit eine Anwendung der symbolischen Rechnungsmethode, wovon Lord Rayleigh in seiner Theorie des Schalles mit glänzendem Erfolg Gebrauch machte.

$$
(2)\quad \begin{cases}
L_{11}\dot{i}_1 + L_{12}\dot{i}_2 + \ldots + L_{1\nu}\dot{i}_\nu + \ldots + L_{1n}\dot{i}_n = \dfrac{q}{C}, \\
L_{21}\dot{i}_1 + L_{22}\dot{i}_2 + \ldots + L_{2\nu}\dot{i}_\nu + \ldots + L_{2n}\dot{i}_n = \dfrac{q}{C}, \\
\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\
L_{\mu 1}\dot{i}_1 + L_{\mu 2}\dot{i}_2 + \ldots + L_{\mu\nu}\dot{i}_\nu + \ldots + L_{\mu n}\dot{i}_n = \dfrac{q}{C}, \\
\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\
L_{n1}\dot{i}_1 + L_{n2}\dot{i}_2 + \ldots + L_{n\nu}\dot{i}_\nu + \ldots + L_{nn}\dot{i}_n = \dfrac{q}{C}, \\
i_1 + i_2 + \ldots + i_\nu + \ldots + i_n + D q = 0.
\end{cases}
$$

Es ist jetzt sehr leicht, durch Elimination der $\dot{i}_\nu$ eine Gleichung für das elektrische Quantum q zu erhalten.

Gesetzt:

$$
\Delta = \begin{vmatrix}
L_{11} & L_{12} & \ldots & L_{1\nu} & \ldots & L_{1n} \\
L_{21} & L_{22} & \ldots & L_{2\nu} & \ldots & L_{2n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \ldots & L_{\mu\nu} & \ldots & L_{\mu\nu} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{n1} & L_{n2} & \ldots & L_{n\nu} & \ldots & L_{nn}
\end{vmatrix},
$$

leitet man ab:

$$
(3)\quad \left\{
\begin{vmatrix}
1 & L_{12} & \ldots & L_{1\nu} & \ldots & L_{1n} \\
1 & L_{22} & \ldots & L_{2\nu} & \ldots & L_{2n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
1 & L_{\mu 2} & \ldots & L_{\mu\nu} & \ldots & L_{\mu n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
1 & L_{n2} & \ldots & L_{n\nu} & \ldots & L_{nn}
\end{vmatrix}
+
\begin{vmatrix}
L_{11} & 1 & \ldots & L_{1\nu} & \ldots & L_{1n} \\
L_{21} & 1 & \ldots & L_{2\nu} & \ldots & L_{2n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{\mu 1} & 1 & \ldots & L_{\mu\nu} & \ldots & L_{\mu n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{n1} & 1 & \ldots & L_{n\nu} & \ldots & L_{nn}
\end{vmatrix}
+ \ldots
+
\begin{vmatrix}
L_{11} & L_{12} & \ldots & 1 & \ldots & L_{1n} \\
L_{21} & L_{22} & \ldots & 1 & \ldots & L_{2n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \ldots & 1 & \ldots & L_{\mu n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{n1} & L_{n2} & \ldots & 1 & \ldots & L_{nn}
\end{vmatrix}
+ \ldots +
\begin{vmatrix}
L_{11} & L_{12} & \ldots & L_{1\nu} & \ldots & 1 \\
L_{21} & L_{22} & \ldots & L_{2\nu} & \ldots & 1 \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \ldots & L_{\mu\nu} & \ldots & 1 \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
L_{n1} & L_{n2} & \ldots & L_{n\nu} & \ldots & 1
\end{vmatrix}
\right\} \frac{q}{C}
+ \Delta D q = 0.
$$
[1]

1) Gleichung (3) kann man einfacher unter der Form:

$$
\Delta D q - \begin{vmatrix}
0 & 1 & 1 & \ldots & 1 & \ldots & 1 \\
1 & L_{11} & L_{12} & \ldots & L_{1\nu} & \ldots & L_{1n} \\
1 & L_{21} & L_{22} & \ldots & L_{2\nu} & \ldots & L_{2n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
1 & L_{\mu 1} & L_{\mu 2} & \ldots & L_{\mu\nu} & \ldots & L_{\mu n} \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
1 & L_{n1} & L_{n2} & \ldots & L_{n\nu} & \ldots & L_{nn}
\end{vmatrix} = 0
$$

schreiben.

Es ist dies eine lineäre homogene Differentialgleichung der Ordnung $n+1$. Hieraus folgt für q:

$$(4) \qquad q = \sum_1^{n+1} {}_\lambda A_\lambda e^{c_\lambda t}.$$

In Gleichung (4) bedeuten A_λ und c_λ constante Grössen, deren ersten aus den Anfangsbedingungen, die letzten aber als Wurzeln der Gleichung (3) abzuleiten sind, in der das D nicht mehr als ein Operationszeichen, sondern als eine Unbekannte betrachtet wird.

2. Für $n=1$ nimmt Gleichung (3) die einfache Form an:

$$\frac{q}{C} + L_{11} D q = 0,$$

d. h.

$$(3') \qquad \frac{q}{C} + W_1 \frac{dq}{dt} + L_1 \frac{d^2 q}{dt^2} = 0,$$

stimmt also mit der wohlbekannten Grundgleichung der Thomson'schen Theorie[1]) überein.

Für $n=2$ erhält man:

$$\left\{ \begin{vmatrix} 1 & L_{12} \\ 1 & L_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & 1 \\ L_{21} & 1 \end{vmatrix} \right\} \frac{q}{C} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} D q = 0,$$

oder, was dasselbe ist:

$$(3'') \qquad \left\{ \begin{aligned} &(L_1 L_2 - M_{12}^2) \frac{d^3 q}{dt^3} + (L_1 W_2 + L_2 W_1) \frac{d^2 q}{dt^2} \\ &\qquad + \left(\frac{L_1 + L_2 - 2 M_{12}}{C} + W_1 W_2 \right) \frac{dq}{dt} \\ &\qquad + \frac{W_1 + W_2}{C} q = 0. \end{aligned} \right.$$

Es ist diese eine Gleichung, die ich vor einiger Zeit, freilich auf einem complicirten Weg erhalten, und discutirt habe.[2])

Für $n=3$ würde

$$(3''') \quad \left\{ \begin{vmatrix} 1 & L_{12} & L_{13} \\ 1 & L_{22} & L_{23} \\ 1 & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & 1 & L_{13} \\ L_{21} & 1 & L_{23} \\ L_{31} & 1 & L_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & 1 \\ L_{21} & L_{22} & 1 \\ L_{31} & L_{32} & 1 \end{vmatrix} \right\} \frac{q}{C} + \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} D q = 0$$

1) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Aethers, p. 353.

2) A. Garbasso, Mem. della R. Acc. d. Sc. di Torino 52. p. 145. 1902.

zu setzen sein. Beim Entwickeln bekommt man eine grosse Anzahl von Gliedern, doch ist es nicht der Mühe wert, sie niederzuschreiben.

3. Sehr einfacher gestalten sich die Dinge, wenn vom Anfang an die gegenseitigen Inductionen vernachlässigt werden. Die Gleichung für q kann man natürlich aus (3) erhalten, indem man

$$L_{\nu\mu} = 0, \quad \nu, \mu = 1,2 \ldots n, \quad \nu \neq \mu$$

setzt; lehrreicher und bequemer kommen wir aber zum Ziel, wenn wir auf Gleichungen (1) zurückgreifen.

Sie lauten jetzt:

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{aligned} & W_1 i_1 + L_1 \frac{d i_1}{d t} = \frac{q}{C}, \\ & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & W_\nu i_\nu + L_\nu \frac{d i_\nu}{d t} = \frac{q}{C}, \\ & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & W_n i_n + L_n \frac{d i_n}{d t} = \frac{q}{C}, \\ & i_1 + \ldots + i_\nu + \ldots + i_n = - \frac{d q}{d t}, \end{aligned} \right.$$

oder, indem man die Definitionen

$$w_\nu = \frac{W_\nu}{L_\nu},$$

$$l_\nu = \frac{1}{C L_\nu}, \qquad \nu = 1,2 \ldots n,$$

$$N_\nu = w_\nu + D$$

einführt:

$$\text{(II)} \quad \left\{ \begin{aligned} & N_1 i_1 = l_1 q, \\ & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & N_\nu i_\nu = l_\nu q, \\ & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & N_n i_n = l_n q, \\ & i_1 + \ldots + i_\nu + \ldots + i_n + D q = 0. \end{aligned} \right.$$

Durch Elimination der Stromintensitäten erhalten wir ganz einfach:

$$\text{(III)} \qquad \sum_1^n {}_\nu \frac{l_\nu}{N_\nu} q + D q = 0,$$

welche Gleichung doch immer die Form und den Charakter von (3) behalten hat. Ihre Lösung ist also nach Formel (4) wieder zu berechnen.

4. Für $n = 1$ wird im vorliegenden Falle:

$$\text{(III')} \qquad l_1 q + w_1 \frac{dq}{dt} + \frac{d^2 q}{dt^2} = 0,$$

wie zu erwarten war, stimmt das mit (3') dem Sinne nach überein.

Für $n = 2$ erhalten wir:

$$\text{(III'')} \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^3 q}{dt^3} + (w_1 + w_2)\frac{d^2 q}{dt^2} + (l_1 + l_2 + w_1 w_2)\frac{dq}{dt} \\ & \quad + (l_1 w_2 + l_2 w_1) q = 0, \end{aligned} \right.$$

was mit einem Resultate des Hrn. Mizuno sich deckt.[1])

Für $n = 3$ wäre ähnlich

$$\text{(III''')} \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^4 q}{dt^4} + (w_1 + w_2 + w_3)\frac{d^3 q}{dt^3} \\ & \quad + (l_1 + l_2 + l_3 + w_1 w_2 + w_2 w_3 + w_3 w_1)\frac{d^2 q}{dt^2} \\ & \quad + [l_1 (w_2 + w_3) + l_2 (w_3 + w_1) + l_3 (w_1 + w_2) \\ & \qquad\qquad + w_1 w_2 w_3]\frac{dq}{dt} \\ & \quad + (l_1 w_2 w_3 + l_2 w_3 w_1 + l_3 w_1 w_2) q = 0 \end{aligned} \right.$$

zu setzen.

5. Wenn einmal das elektrische Quantum q bestimmt worden ist, leiten sich die Stromintensitäten aus den ersten n Gleichungen (2) bez. (II) ab, indem man sie als algebraische Gleichungen betrachtet.

Es wird zum Beispiel:

$$i_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 1 & L_{12} & \ldots & L_{1\nu} & \ldots & L_{1n} \\ 1 & L_{22} & \ldots & L_{2\nu} & \ldots & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & L_{\mu 2} & \ldots & L_{\mu\nu} & \ldots & L_{\mu n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & L_{n2} & \ldots & L_{n\nu} & \ldots & L_{nn} \end{vmatrix} \frac{q}{C},$$

oder beim Einsetzen des Wertes von q:

---

1) I. Mizuno, Electrician 47. p. 711. 1901.

$$i_1 = \sum_1^{n+1} \frac{A_\lambda e^{c_\lambda t}}{C\,\Delta(c_\lambda)} \begin{vmatrix} 1 & L_{12}(c_\lambda) & \dots & L_{1\nu}(c_\lambda) & \dots & L_{1n}(c_\lambda) \\ 1 & L_{22}(c_\lambda) & \dots & L_{2\nu}(c_\lambda) & \dots & L_{2n}(c_\lambda) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & L_{\mu 2}(c_\lambda) & \dots & L_{\mu\nu}(c_\lambda) & \dots & L_{\mu n}(c_\lambda) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & L_{n2}(c_\lambda) & \dots & L_{n\nu}(c_\nu) & \dots & L_{nn}(c_\lambda) \end{vmatrix}.$$

Durch die Schreibart $L_{\nu\mu}(c_\lambda)$ und $\Delta(c_\lambda)$ soll angedeutet werden, dass in den $L_{\nu\mu}$ das D der Reihe nach durch $c_1, c_2 \dots c_{n+1}$ zu ersetzen ist.

6. Ist $n = 2$, so erhalten wir:

$$i_1 = \sum_1^{3} \frac{A_\lambda e^{c_\lambda t}}{C} \frac{\begin{vmatrix} 1 & M_{12} c_\lambda \\ 1 & W_2 + L_2 c_\lambda \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} W_1 + L_1 c_\lambda & M_{12} c_\lambda \\ M_{21} c_\lambda & W_2 + L_2 c_\lambda \end{vmatrix}},$$

also:

$$i_1 = \sum_1^{3} \frac{A_\lambda e^{c_\lambda t}}{C} \frac{W_2 + L_2 c_\lambda - M_{12} c_\lambda}{(W_1 + L_1 c_\lambda)(W_2 + L_2 c_\lambda) - M_{12}^2 c_\lambda^2}.$$

Denselben Wert können wir natürlich durch Integration aus Gleichungen (2) ableiten.

Sie lauten nämlich im vorliegenden Falle:

$$L_{11} i_1 + L_{12} i_2 = \frac{q}{C},$$

$$L_{21} i_1 + L_{22} i_2 = \frac{q}{C},$$

$$i_1 + i_2 + D q = 0,$$

und hieraus folgt:

$$(L_{11} - L_{12}) i_1 = \frac{q}{C} + L_{12} D q,$$

und weiter:

$$W_1 i_1 + (L_1 - M_{12}) \frac{d i_1}{d t} = \sum_1^{3} A_\lambda e^{c_\lambda t} \left(\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2\right),$$

$$i_1 = \frac{e^{-\frac{W_1}{L_1 - M_{12}} t}}{L_1 - M_{12}} \int \sum_1^{3} A_\lambda e^{\left(c_\lambda + \frac{W_1}{L_1 - M_{12}}\right) t} \left(\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2\right) d t,$$

$$= \sum_1^{3} A_\lambda e^{c_\lambda t} \frac{\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2}{c_\lambda (L_1 - M_{12}) + W_1}.$$

Es ist aber, wie leicht zu ersehen:

$$\frac{1}{C}\,\frac{W_2 + L_2 c_\lambda - M_{12} c_\lambda}{(W_1 + L_1 c_\lambda)(W_2 + L_2 c_\lambda) - M_{12}^2 c_\lambda^2} = \frac{\frac{1}{C} + M_{12} c_\lambda^2}{c_\lambda (L_1 - M_{12}) + W_1},$$

beim Entwickeln dieser Gleichung wird nämlich:

$$(L_1 L_2 - M_{12}^2) c_\lambda^3 + (L_1 W_2 + L_2 W_1) c_\lambda^2 + \left(\frac{L_1 + L_2 - 2 M_{12}}{C} + W_1 W_2\right) c_\lambda + \frac{W_1 + W_2}{C} = 0,$$

so ist es aber nach Gleichung (3'').

7. Wenn man die gegenseitigen Inductionen vernachlässigt, gewinnt alles wieder an Einfachheit.

Indem jetzt

$$i_1 = \frac{l_1}{N_1} q$$

ist, erhalten wir gleich:

$$i_1 = \frac{l_1}{N_1} \sum_1^{n+1} A_\lambda e^{c_\lambda t},$$

$$= l_1 \sum_1^{n+1} \frac{A_\lambda}{N_1(c_\lambda)} e^{c_\lambda t}.$$

8. Ein besonderer Fall verdient einiger Erwähnung; ist

$$M_{\nu\mu} = 0, \qquad \nu, \mu = 1, 2 \ldots n, \qquad \nu \neq \mu,$$

und dabei:

$$w_1 = \ldots = w_\nu = \ldots = w_n = w,$$

d. h.:

$$\frac{W_1}{L_1} = \ldots = \frac{W_\nu}{L_\nu} = \ldots = \frac{W_n}{L_n} = w,$$

so erhält man:

$$N_1 = \ldots = N_\nu = \ldots = N_n = w + D,$$

also:

$$\sum_1^n \frac{l_\nu}{w + D} q + D q = 0,$$

oder, was dasselbe ist:

$$q \sum_1^n l_\nu + w \frac{dq}{dt} + \frac{d^2 q}{dt^2} = 0.$$

Diese Gleichung stimmt nun mit (III') der Form nach überein. ***Es ist also in diesem Falle das System der n-Drähte durch einen einzigen Leiter zu ersetzen.*** Der Widerstand (W), bez. der Selbstinductionscoefficient (L) dieses Drahtes sind in jedem Falle leicht zu berechnen. Es wird nämlich:

$$\frac{1}{W} = \sum_{1}^{n} \nu \frac{1}{W_\nu}$$

und

$$\frac{1}{L} = \sum_{1}^{n} \nu \frac{1}{L_\nu}.$$

9. Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Anfangsbedingungen

$$i_1 = i_2 = \ldots = i_\nu = \ldots = i_n = 0,$$
$$q = q_0, \quad (t = 0)$$

in jedem Falle die $n + 1$ constanten Grössen A_λ zu berechnen gestatten.

(Eingegangen 20. Mai 1902.)

13. *Erdbewegung und Aether;* *von Egon R. v. Oppolzer.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; 111. Abth. IIa. Februar 1902.)

Christian Doppler hat in einer wohl in Vergessenheit geratenen Abhandlung, die den Titel: „Ueber eine bei jeder Rotation des Fortpflanzungsmittels sich einstellende Ablenkung der Licht- und Schallstrahlen“[1]) führt, folgende Behauptung aufgestellt:

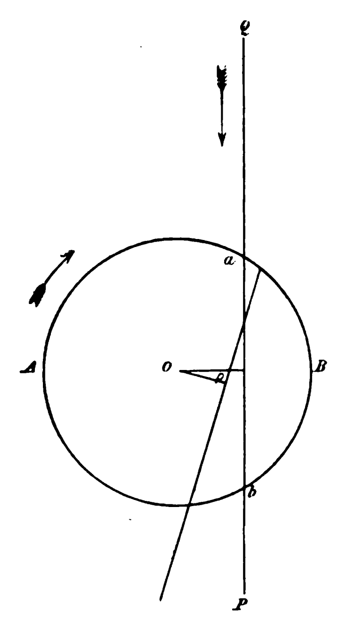


Fig. 1.

„Wenn eine Wellenquelle *Q* (vgl. Fig. 1) auf ein um den Punkt *O* rotirendes, übrigens wie immer geformtes, und der Wellenfortpflanzung fähiges Object *AB* einen Wellenstrahl *PQ* sendet: so erleidet dieser innerhalb der Zeit seiner Bewegung durch *AB* nebst der etwa bei *a* und *b* stattfindenden gewöhnlichen Brechung auch noch eine andere eigentümliche Ablenkung von seiner ursprünglichen Richtung, die zunächst in der Rotation des die Wellen fortpflanzenden Objectes selber ihren Grund hat und die ich eben deshalb die *rotatorische* mir zu nennen erlaube. Diese Ablenkung des Strahles ist um so bedeutender 1 je grösser die Winkelgeschwindigkeit des rotirenden Objectes *AB* ist, oder in je kürzerer Zeit sich *AB* um seine Axe dreht; 2. je länger

---

1) Ch. Doppler, Böhm. Gesellsch. d. Wissensch. Neue Folge. 5. p. 419. 1845.

der Weg ist, den der Wellenstrahl im Objecte AB zu durchlaufen hat; und 3. je geringer die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Wellenstrahles in AB ist.“

Die Richtigkeit der Doppler'schen Behauptung leuchtet sofort ein, wenn das wellenfortpflanzende Medium sich samt dem Objecte mitdreht. Man hat sich seit den Aberrationserscheinungen gewöhnt, hiervon zu abstrahiren; so bemerkt Doppler weiter: „... Endlich würde die wirklich beobachtete rotatorische Ablenkung der Lichtstrahlen einen ganz augenscheinlichen Beweis für die Richtigkeit der Ansicht darbieten, dass derjenige in den Atmosphären der Planeten und Kometen enthaltene Aether, durch welchen die Fortpflanzung der Wellen bedingt ist, an ihrer rotatorischen, wie auch fortschreitenden Bewegung, gleichwie ihre Lufthüllen teilnimmt. Denn wäre *dies nicht der Fall*, so könnte sich überall keine rotatorische Ablenkung zeigen, da ja die ganze obige Deduction von dieser Voraussetzung ausgeht und auch nur unter dieser Voraussetzung gilt. Es fällt in der That schwer, an die Möglichkeit zu glauben, eine solche Voraussetzung noch zu bezweifeln. Gleichwohl hat Fresnel[1]), von zwei Seiten hart gedrängt, mit sichtlichem Widerwillen zwar, aber doch sich diesem Gedanken hingegeben. Die Wissenschaft aber, so däucht mich, darf es sich niemals erlauben oder es auch nur zulassen, dass dem gesunden Verstande des Menschen solch ein unnatürlicher Zwang einer vorgeblichen Erklärung zu liebe angethan werde ...“

Da in jüngster Zeit Hr. Michelson[2]) durch Versuche zu dem Resultate gelangt ist, dass man durch die Erscheinungen der Lichtstrahlen auf der Erdoberfläche vor folgenden Alternativen steht: 1. die Erde geht durch den Aether (oder vielmehr lässt den Aether durch ihre ganze Masse gehen) ohne merklichen Einfluss, 2. die Länge aller Körper wird verändert durch ihre Bewegung im Aether, 3. die Erde führt bei ihrer Bewegung den Aether mit sich bis auf Entfernungen von vielen Tausend Kilometern über ihrer Oberfläche, so dürfte es von Wichtigkeit sein, zu zeigen, dass der dritte Fall durch die

1) A. J. Fresnel, Ann. de chim. et phys. **9**. p. 57. 1819.
2) A. A. Michelson, American Journ. of Sc. (4) **3**. p. 475. 1897.

astronomischen Beobachtungen wesentlich eingeschränkt werden kann, ganz abgesehen von den Aberrationserscheinungen, wenn man nur den Doppler'schen Gedanken an der Hand der Beobachtungen prüft.

In B (vgl. Fig. 2) befinde sich ein Beobachter auf der Erdoberfläche. Ruht die Erde, so wird ein von dem Sterne S ausgehender Lichtstrahl das Auge des Beobachters so treffen, dass der Stern in der Richtung BS zu stehen scheinen wird. Bei Rotation der Erde wird aber, wenn der Lichtäther bis zur Höhe H über der Erdoberfläche mitrotirt, der im Punkte a auftreffende Strahl während seiner Fortpflanzung einfach mitgenommen und langt in B' in einer gegen die ursprüngliche Richtung SB um den Winkel ϱ verschobenen Richtung $B'S'$ an. Die Grösse dieses Winkels ist, wenn die Rotationsaxe der Erde auf dem Lichtstrahl senkrecht steht, gleich dem Producte aus der Winkelgeschwindigkeit Ω der Erde in die Zeit t, welche der Lichtstrahl von a bis B braucht. Ist die Axe gegen den Lichtstrahl um den Winkel p geneigt, so hat man nach dem Principe der Zusammensetzung von Drehungen als Winkelgeschwindigkeit ω die Projection von Ω auf eine zum Lichtstrahle senkrechte Richtung anzusehen; hiermit wird:

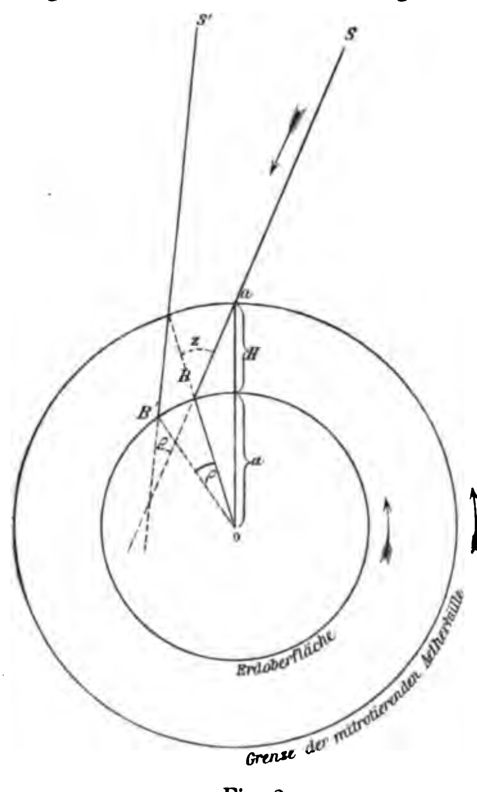


Fig. 2.

$$\varrho = \omega \, . \, t = \Omega \, . \sin p \, . \, t.$$

p bedeutet offenbar die Poldistanz des Sternes oder das Complement der Declination δ, es ist daher auch

$$\varrho = \Omega \cos \delta \,.\, t.$$

Die Zeit t ergiebt sich aus:

$$t = \frac{l}{c},$$

wo l die Länge des Weges $a B$ und c die Lichtgeschwindigkeit in der bis zur Höhe H reichenden Aetherhülle bedeutet. c wird von der im Weltraum gültigen Geschwindigkeit unmerklich abweichen. Bezeichnet a die Länge des Erdradius, z die Zenitdistanz des Sternes, so erhält man aus dem Dreiecke $B a O$:

$$l^2 + a^2 + 2\,a\,l \cos z = (a + H)^2 = a^2 + 2\,a\,H + H^2,$$

welche Beziehung sofort l als Function von a, δ, z und H darzustellen gestattet:

$$l = -\, a \cos z + \sqrt{a^2 \cos^2 z + 2\,a\,H + H^2}.$$

Die gesamte Verschiebung des Sternortes, die ersichtlich nur in der Richtung der täglichen Bewegung erfolgt, berechnet sich aus der Formel:

$$\varrho'' = \Omega \cdot \frac{a}{c} \cdot \cos \delta \left[\sqrt{\cos^2 z + 2\frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} - \cos z\right]$$

$$= 0{,}3185'' \cos \delta \left[\sqrt{\cos^2 z + 2\frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} - \cos z\right].$$

$$\Omega = 15'',$$

$$a = 6\,370\,289 \text{ m},$$

$$c = 300\,000\,000 \text{ m}.$$

In Doppler's Formel fehlt der Cosinus der Declination, sie gilt daher nur für Sterne, die gerade im Aequator stehen; ein Stern, der sich in der Richtung des Poles befinden würde, erleidet durch den hier erörterten Einfluss offenbar keine Ortsveränderung; Doppler's Formel ist daher mit dem Factor $\cos \delta$ zu versehen.

Der Winkel ϱ stellt eine *Correction an den scheinbaren Ort vor*, und zwar nur eine Correction in Rectascension, da die Verschiebung nur im Parallel der täglichen Bewegung eintreten kann; sie ist mit negativem Zeichen anzubringen, weil durch

den Transport des Lichtstrahles im Sinne der täglichen Bewegung die scheinbaren Rectascensionen vergrössert werden. Nehmen wir an, dass die Luft allein den Lichtvorgang vermittelt — oder, was auf dasselbe hinauskommt — dass derselbe an die Luft gebunden ist, so kann man die Höhe H zu 300 km festsetzen, wo die Luft auf die eindringenden Meteore noch einen merklichen Widerstand ausübt. Geht man mit diesem Werte in die obige Formel ein, so erhält man für Aequatorsterne folgende Correctionen (in Bogensecunden und Zeitsecunden) in den verschiedenen Zenitdistanzen.

Zenitdistanz	für H = 300 km		für H = 1000 km	
z	ϱ''	ϱ^s	ϱ''	ϱ^s
0°	0,015″	0,001^s	0,050″	0,003^s
10	0,015	0,001	0,050	0,003
20	0,016	0,001	0,053	0,003
30	0,017	0,001	0,057	0,004
40	0,019	0,001	0,063	0,004
50	0,023	0,002	0,072	0,005
60	0,028	0,002	0,085	0,006
70	0,038	0,003	0,106	0,007
80	0,058	0,004	0,138	0,009
82	0,064	0,004	0,146	0,010
84	0,071	0,005	0,155	0,010
86	0,079	0,005	0,165	0,011
88	0,088	0,006	0,175	0,012
90	0,098	0,007	0,185	0,012

Derartige Fehler können sehr gut in den heutigen Beobachtungen stecken, ohne bemerkt zu werden; in 80° Zenitdistanz erreichen dieselben aber schon gerade einen Betrag, dessen Constatirung nicht unmöglich erscheint, wenn eine Beobachtungsreihe eigens für diese Frage passend angestellt würde; am geeignetsten wären Stationen in ganz geringen Breiten, die sehr genaue Passagenbeobachtungen im I. Vertical gestatten. Ist das Instrument mit einem Horrebowniveau versehen, das eine sehr genaue Reduction auf gleiche Höhe bei einer westlichen und östlichen Passage gestattet, so würden obige Correctionen nicht verborgen bleiben. Man wird natürlich statt eines Sternes Sternpaare, die fast gleichzeitig im I. Vertical dieselbe Zenitdistanz erreichen und deren Rectascensionen sehr genau bestimmt sind, heranziehen, um

von zeitlichen Veränderungen möglichst unabhängig zu sein (Uhrgang, Aenderungen in der Refraction, im Instrument etc.). Jedenfalls gestatten unsere heutigen Messmethoden mit Sicherheit die Frage zu beantworten, ob der Aether noch bis mehrere Hundert Kilometer über der Erdoberfläche mitgenommen wird, wenn wir von den Theorien der Aberration ganz absehen und nur den Doppler'schen Gedanken verwerten. Deshalb habe ich oben auch die rotatorischen Ablenkungen für $H = 1000$ km hinzugefügt, die selbst in mässigeren Zenitdistanzen schon messbar werden.

Die derzeitig vorliegenden Beobachtungen sind zur Untersuchung der vorliegenden Frage fast ganz ungeeignet. Die genauesten Messungen sind Zenitdistanzen im Meridiane, die von der obigen Correction ganz unberührt bleiben. Die genauesten Messungsreihen gehören dem Meridiane an, und hier können eben nur Rectascensionsbeobachtungen herangezogen werden, weil ja die Erscheinung nur in Rectascension wirkt. Die Rectascensionen müssten einen von der Zenitdistanz abhängigen Gang zeigen. Tief culminirende Sterne erhalten grössere Rectascensionen, sodass ein Vergleich der aus der oberen (O. C.) und unteren (U. C.) Culmination folgenden Rectascensionen einen Unterschied, und zwar (O. C.—U. C.) einen mit negativem Zeichen behafteten, aufweisen müsste. Die genauesten, auf guten Mirenbeobachtungen beruhenden Rectascensionsbeobachtungen liefert wohl die Bearbeitung der *Pulkowaer* Rectascensionen durch A. Wagner[1]); diesen entnehme ich die folgenden Differenzen in Rectascension:

Declination = δ	Rectascension (O. C.—U. C.)
35—40°	− 0,048ˢ
40—45	− 0,012
45—50	− 0,006
50—55	− 0,001
55—60	− 0,004
60—65	+ 0,020
65—70	+ 0,011
70—75	+ 0,001
75—80	+ 0,012

1) A. Wagner, Observ. Pulkowa 12. p. 1. 1887.

Der mittlere Fehler dieser Differenzen liegt sicher etwas unter 0,005^s, sodass nur die erste Differenz, welche aus den Passagen der tiefsten Sterne ($z = 80$—85°) besondere Beachtung verdient; auch lässt sich ein Gang mit der Declination ersehen; der Sinn der Differenz ist einer den obigen Betrachtungen entsprechender. Versuchen wir diese allein als Ursache dieser Differenz anzusehen, so hat die folgende Formel, in der l_o und l_u die von dem Lichtstrahl bei der oberen Culmination und unteren Culmination zurückgelegten Wegstrecken und φ die geographische Breite des Beobachtungsortes bezeichnen mögen, zur Ausgleichung zu dienen:

$$\varrho'' = \frac{\Omega}{c} \cos\delta\,[l_o - l_u]$$

$$= 0{,}3185'' \cos\delta \left\{ \left[\sqrt{\cos^2(\varphi - \delta) + 2\frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} - \cos(\varphi - \delta) \right] \right.$$

$$\left. - \left[\sqrt{\cos^2(\varphi + \delta) + 2\frac{H}{a} + \frac{H^2}{a^2}} + \cos(\varphi + \delta) \right] \right\}.$$

Aus dieser Formel folgt, dass die Differenzen O. C.—U. C. mit H wachsen und, wie sich leicht zeigen lässt, dem Maximalwerte

$$\left.\begin{aligned} \varrho'' &= -\,0{,}3185'' \cos\delta\{\cos(\varphi - \delta) + \cos(\varphi + \delta)\} \\ &= -\,0{,}3185''\,.\,2\cos\varphi\cos^2\delta \\ &= -\,0{,}21'' = -\,0{,}014^s \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &\text{für Pulkowa} \\ &\varphi = 60^\circ, \\ &\delta = 35^\circ, \end{aligned}$$

für $H = \infty$ zustreben. Die Differenzen können daher für die Pulkowaer Reihe den Betrag von 0,014^s und überhaupt 0,021^s niemals erreichen; die Differenz von 0,043^s kann unmöglich ganz durch die besprochene Erscheinung erklärt werden. Wie schon Wagner bemerkt, rührt sie von dem Umstande her, dass bei schlechteren Bildern die Rectascensionen grösser beobachtet worden sind. In der unteren Culmination, wo die Sterne tiefer stehen, sind naturgemäss die Bilder schlechter. Der Unterschied der Rectascensionen bei schlechter und besserer Bildbeschaffenheit steigt bei den Beobachtungen bis zu dem Betrage von 0,030^s bei tiefstehenden Sternen an; der grösste Teil der Differenz 0,043^s ist also sicherlich persönlichen Auffassungsfehlern zuzuschreiben, sodass selbst diese Beobachtungen keinen Beitrag für die vorliegende Frage liefern können und

dass überhaupt durch Rectascensionsbeobachtungen im Meridian ein günstiger Erfolg nur dann zu erwarten ist, wenn Auffassungsunterschiede eliminirt werden. Die Methode hätte den Vorteil, von Refractionsanomalien fast frei zu sein.

Die besprochene Erscheinung nennt Doppler „rotatorische Brechung"; er bemerkt unter Voraussetzung ihrer Realität, dass dieselbe manche wahrnehmbare Wirkung an den Erscheinungen der Himmelskörper zeigen würde. Der Schattenkegel des Jupiter müsste merklich verschoben werden, sodass die Verfinsterungen der Satelliten eine $^1/_2$ Minute verspätet eintreten; auch noch andere Folgerungen werden gezogen, auf die einzugehen sich bald Gelegenheit finden wird, da begründete Aussicht vorhanden ist, dass Doppler's Arbeiten auf diesem Gebiete durch einen Neudruck in nächster Zeit allgemein zugänglich gemacht werden. Ich möchte hier aber noch darauf hinweisen, *dass die „rotatorische" Ablenkung im Laboratorium mit grösster Wahrscheinlichkeit verificirt werden kann.*[1])

Wird eine cylindrische Scheibe einer durchsichtigen Substanz, deren Brechungsexponent μ und deren Durchmesser $2r$ heissen mögen, um ihre Axe in Rotation versetzt, dass die Winkelgeschwindigkeit (in Bogensecunden)

$$\omega'' = 360 . 60 . 60 . N = 1296000 . N$$

wird, wo N die Anzahl der Touren pro Secunde bedeutet, so ergiebt sich für die rotatorische Ablenkung nach der obigen Betrachtung:

$$\left.\begin{aligned} \varrho'' &= \omega . t = \omega \frac{2r}{c'} = 2r\frac{\omega}{c}\mu \\ &= 0{,}00432 . 2r\mu . N \end{aligned}\right\} \begin{array}{l} r \text{ in Metern,} \\ N \text{ pro Zeitsecunde,} \end{array}$$

wenn der Aether mit der Scheibe vollständig mitrotirt; denn die Geschwindigkeit c' ist ja gleich c/μ (c Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum). Nehmen wir eine Glasscheibe[2]) von 1 m Durch-

---

1) Hierauf hat auch schon Doppler hingewiesen (Actenbände der böhm. Gesellsch. d. Wiss. 5. (4) p. 517. 1846); allerdings dürfte die dort angegebene Vorrichtung kaum das Ziel erreichen.

2) Selbstverständlich kann statt einer Glasscheibe auch bloss ein Glasparalellipiped genommen werden, eventuell auch eine stark brechende Flüssigkeitsschichte, die passend eingeschlossen wird.

messer aus Flintglas oder Crownglas und erteilen ihr 1800 Touren pro Minute ($N = 30$), was durch Sicherung mittels Stahlringen technisch wohl gut ausführbar ist, so erhält man folgende messbare Ablenkungen:

für Flint ($\mu = 1,74$): $\varrho'' = 0,226''$
für Crown ($\mu = 1,60$): $\varrho'' = 0,207''$ } bei vollständiger Entrainirung.

Denkt man sich aber das Verhältnis von Materie zum Aether so wie Fresnel[1]), so hat man die Formel mit der Entrainirungsconstanten:

$$\alpha = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{für Flint } \alpha = 0,6697 \\ \text{für Crown } \alpha = 0,6094 \end{array} \right.$$

zu multipliciren. Es werden dann die Ablenkungen:

für Flint $\varrho'' = 0,151''$
für Crown $\varrho'' = 0,126''$ } bei teilweiser Entrainirung.

Diese Multiplication rechtfertigt sich so: Nach Fresnel wird bei einer mit der Geschwindigkeit v bewegten Materie die Geschwindigkeit des in ihr enthaltenen Aethers nicht v, sondern

$$v \cdot \alpha = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2} \alpha .$$

Der Aether bleibt gleichsam zurück, und die Winkelgeschwindigkeit ist daher mit α zu multipliciren. Durch Versuche Fizeau's[2]) und Michelson's[3]) ist der Fresnel'sche Factor bestätigt, auch führen die Greenwicher[4]) Versuche mit wassergefüllten Fernrohren, wenn man die gang und gäbe Aberrationstheorie als richtig ansieht, zur Fresnel'schen Formel. Nach alledem erscheint es sehr plausibel, dass auch bei diesen Versuchen die Entrainirungsconstante einzuführen ist, ohne damit die Fresnel'schen Vorstellungen als der Wirklichkeit entsprechend anzusehen.

Der besprochene auf Doppler's Gedanken basirende Versuch ist deshalb von höchstem Interesse, weil hier die Bewegung der Materie *senkrecht zum eindringenden Lichtstrahl* erfolgt. Der

---

1) A. J. Fresnel, Ann. de chim. et de phys. **9**. p. 57. 1819.
2) H. L. Fizeau, Compt. rend. **33**. p. 349. 1851.
3) A. A. Michelson u. E. W. Morley, Sillim. Journal (3) **31**. p. 377. 1886.
4) Vgl. z. B. H. Poincaré, Mathematische Theorie des Lichtes p. 281. 1894.

Versuch wird *also dieselbe fundamentale Bedeutung besitzen* wie der Fizeau'sche, der Greenwicher und der Michelson'sche Interferenzversuch, der eingangs erwähnt wurde. Ja er wird die Richtigkeit der Lorentz'schen Anschauungen zu prüfen gestatten; denn soweit ich diese übersehen kann, darf nach ihnen bei dem obigen Versuch *überhaupt keine Ablenkung* erfolgen. Die Rotation der Scheibe lässt den Aether in Ruhe, dieser dehnt nach Lorentz nur die Scheibe während der Rotation, was aber offenbar keine Ablenkung hervorrufen kann. Sowohl die rein phänomenologischen (vollständige Mitnahme der Wellenbewegung), wie auch die Fresnel'schen (teilweise Entrainirung des Aethers) Anschauungen führen zu merklichen rotatorischen Ablenkungen durch die Glasscheibe, die Lorentz'schen zu keinen. Die ersteren nehmen an, dass die Wellenbewegung durch das Mittel selbst fortgepflanzt, von dem Mittel einfach fortgeführt wird, die Fresnel'schen, dass bei der Rotation der Scheibe ein Aetherwirbel entsteht, dessen Winkelgeschwindigkeit kleiner ist, als die der Scheibe, die Lorentz'schen, dass der Aether in Ruhe verharrt und auch die Wellenbewegung in ihrer Richtung erhalten bleibt.[1]

---

1) Sollte bei dem Versuche nicht die nötige Ruhe der Axe zu erzielen sein, so wird man von der optischen auf die photographische Beobachtung (Momentaufnahmen) übergehen müssen, welch letztere eine Elimination der Axenunruhe gestatten wird. Auch die Ablenkung wird man durch Vermehrung der Tourenzahl und durch innere Reflexionen wesentlich, z. B. auf nahe eine Bogensecunde steigern können. Als nicht undenkbar ist es zu bezeichnen, dass die Beobachtungen eine Andeutung einer Dispersion liefern können, indem die rotatorische Ablenkung eine Function des Brechungsexponenten ist.

(Eingegangen 19. Mai 1902.)

14. *Ueber künstlichen Dichroismus bei flüssigen Krystallen und Hrn. Tammann's Ansicht; von O. Lehmann.*

Bereits früher habe ich Versuche beschrieben[1]), welche beweisen, dass die Richtkraft der Molecüle flüssiger Krystalle durch gelöste fremde Stoffe beeinträchtigt werden kann. Die Doppelbrechung der Mischung erweist sich nämlich geringer als die der reinen Substanz. Zusätze von Benzophenon und Hydrochinon, deren Mischbarkeit mit der flüssig krystallinischen Modification des Azoxyanisols von Schenk[2]) bez. Roozeboom[3]) aufgefunden wurde, eignen sich recht gut für solche Versuche. Man kann mittels derselben die Doppelbrechung so weit vermindern, dass selbst bei verhältnismässig dicken mikroskopischen Präparaten jene brillanten Polarisationsfarben hervortreten, die ich früher durch langandauernde Erwärmung der Substanz auf ca. 180° erhalten hatte. Besteht nun aber eine Wirkung der fremden Substanz auf die Krystallmolecüle, so ist zu erwarten, dass auch umgekehrt eine Wirkung der letzteren auf die Molecüle der Beimischung existirt, d. h. dass diese durch die Krystallmolecüle zu mehr oder weniger regelmässiger Anordnung gezwungen werden können, welche sich bei gefärbten Substanzen durch Auftreten von *Dichroismus* kundgeben muss.

Schon am angegebenen Orte habe ich Versuche erwähnt, welche thatsächlich die Möglichkeit der Erzeugung von solchem künstlichen Dichroismus von flüssigen Krystallen zu beweisen schienen. Insofern aber die benutzten Präparate bereits eine eigene Färbung besassen und nur in sehr geringem Maasse Farbstoffe aufnahmen[4]), waren die Versuchsresultate mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Neuerdings nun bin ich durch

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 682. 1900.

2) R. Schenk, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 556. 1899.

3) Bakhuis Roozeboom, K. Akad. Amsterdam p. 636. 1902.

4) Den erwähnten Beispielen wären noch beizufügen Mischungen von Azoxyanisol mit Safranin oder Methylenblau.

die Freundlichkeit des Hrn. Bakhuis Roozeboom in den Besitz eines neuen Präparates gekommen, welches völlig farblose flüssige Krystalle bildet und deshalb ganz ausgezeichnet für solche Färbeversuche geeignet ist. Es ist die *Methoxyzimmtsäure*, dargestellt von Romburg, welche nach den mir gemachten Angaben bei 170,6° in die trübe flüssig krystallinische Modification übergeht und bei 181,5° klar (isotrop) flüssig wird.

Die Eigenschaften der Krystalltropfen dieser Substanz, ihr Verhalten im polarisirten Licht, die Erscheinungen beim Zusammenfliessen zweier oder mehrerer Tropfen sind ungefähr dieselben, wie ich sie früher beim Azoxyanisol und Azoxyphenetol beschrieben habe. Ich gedenke in einer ausführlicheren Arbeit hierauf zurückzukommen.

Vorläufig habe ich nur einige flüchtige Versuche gemacht, ob sich etwa durch Beimischung von Farbstoffen künstlicher Dichroismus erzeugen liesse, und zwar mit gutem Erfolge.[1] Als Färbemittel eigneten sich insbesondere Safranin, Alkannin und Alizarin. Tropfen, welche die Lage Fig. 5 in Tafel I meiner oben citirten Abhandlung hatten, erschienen in zwei farblose und zwei farbige Quadranten geteilt, die gefärbten wie in der Figur, mit dunkler Contur hervortretend.[2] Abweichend war nur die Lage der Quadranten, welche die entgegengesetzte wie bei der Figur war, d. h. diejenige, wie sie bei früheren Versuchen (l. c. p. 684) durch Beimischung von Zucker oder Cholesterylbenzoat erhalten wurde. Auch die Rotation der Tropfen erfolgte wie bei diesen Mischungen im Sinne des Uhrzeigers. Nachdem so die Möglichkeit der künstlichen Erzeugung von Dichroismus bei flüssigen Krystallen ausser Zweifel gestellt war, versuchte ich, ob nicht auch bei halbflüssigen („fliessenden") Krystallen ähnliches zu erhalten wäre, um hierdurch einen *Uebergang* herzustellen *zu den künstlich gefärbten festen Krystallen*, welche ganz ähnlichen Dichrois-

1) Versuche, die flüssigen Krystalle der Methoxyzimmtsäure zu färben mit Pikraminsäure, Fuchsin, Alkaliblau, Chrysoidin, Eosin und Modebraun, hatten keinen Erfolg, da diese Farbstoffe nicht aufgenommen wurden.

2) D. h. diejenigen, für welche der Brechungsexponent erheblich grösser ist, als der der umgebenden isotropen Flüssigkeit. Es scheint dies ein für alle Färbungen, sowohl natürliche wie künstliche, bei flüssigen Krystallen gültiges Gesetz zu sein.

mus zeigen, und so den Nachweis zu führen, dass beide Erscheinungen im Grunde identisch und auch die Kräfte, welche die Molecüle des eingelagerten Farbstoffs zwingen, regelmässige Stellung anzunehmen, in beiden Fällen die gleichen sind.

In der That zeigten beispielsweise mit Alkannin gefärbte Mischungen der Methoxyzimmtsäure mit dem gleichfalls farblosen *Cholesterylbenzoat* (wobei sich sehr fein lamellirte Tropfen bildeten, wie sie früher [l. c. p. 687] bei anderen halbflüssigen Mischungen beschrieben wurden) sehr deutlich hervortretenden Dichroismus (farblos-blassrot).

Sehr deutlich konnte ferner Dichroismus erhalten werden bei fliessenden Krystallen von *ölsaurem Ammoniak* in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Safranin, Methylenblau oder Modebraun. Die fliessend weichen Krystalle erschienen in derjenigen Stellung, in welcher die Conturen nur undeutlich hervortraten, d. h. der Brechungsexponent nahezu gleich dem der Lösung war, ungefähr gleich stark gefärbt wie die umgebende Lösung, in der dazu senkrechten Stellung, in welcher die Umrisse verhältnismässig scharf sichtbar waren, dagegen nahezu farblos. Versuche mit Alizarin, Alkannin und Vesuvin ergaben keine Färbung.[1])

Nach diesen Versuchen erscheint es recht wohl möglich, dass die von Tammann[2]) beschriebene, bald mehr bald weniger intensive gelbe Färbung der Präparate von Azoxyanisol, Azoxyphenetol etc. zum Teil bedingt ist durch den von Rotarski daraus abgeschiedenen braunen Stoff von unbekannter Zusammensetzung, der besonders gut in die festen Krystalle eingeht, aber weniger gut in die flüssigen und daher bei der Bildung der letzteren (nach Tammann) in Form feiner Tröpfchen (?) abgeschieden wird.[3])

Der Dichroismus der krystallinisch-flüssigen Modificationen jener Substanzen ist also vielleicht teilweise ein künstlicher. Ein Grund zur Behauptung der Nichtexistenz flüssiger Krystalle lässt sich aber nicht daraus ableiten. Gleiches gilt von den

1) Ob es möglich ist, flüssige Krystalle auch ohne Auftreten von Dichroismus zu färben, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

2) G. Tammann, Ann. d. Phys. 8. p. 106. 1902.

3) Die von mir untersuchten Präparate sind blassgelb und zeigen keine Tröpfchenausscheidung.

weiteren, von Tammann angegebenen Gründen, welche ihn zu einer anderen Auffassung der Erscheinungen veranlasst haben und nun im einzelnen noch näher besprochen werden sollen.

1. Tammann beginnt mit den Worten: „Die sogenannten flüssigen Krystalle, für welche man stark *getrübte* Schmelzen *klarer* Krystalle hält ... sind Emulsionen zweier Flüssigkeiten, die bei der Krystallisation einen klaren Krystall bilden" (l. c. p. 103 u. 105. Nr. 3). Der Hauptgrund, welcher ihn zu dieser Auffassung veranlasst, ist wie er weiter mitteilt, die (angebliche) „Thatsache", dass alle sogenannten flüssigen Krystalle gleichmässig milchig getrübt sind (l. c. p. 105. Nr. 2). Er wundert sich sehr, dass ich auf die Frage, warum alle flüssigen Krystalle trübe sind, während sonst doch Krystalle stets klar sind, nicht eingegangen bin.

Dem kann ich nur entgegenhalten, dass mir von einer solchen Thatsache überhaupt nichts bekannt ist. Die von mir unter dem Mikroskop beobachteten *einfachen* flüssigen Krystalle waren alle durchaus ebenso klar wie andere Krystalle, ich habe nie eine Trübung bei denselben bemerken können. Freilich *Aggregate* von zahlreichen verschieden orientirten Individuen, mit freiem Auge betrachtet, erscheinen trübe aus gleichem Grunde, aus welchem auch Aggregate gewöhnlicher doppeltbrechender Krystalle trübe oder undurchsichtig erscheinen, auch wenn die Zwischenräume mit einer Flüssigkeit von gleichem mittleren Brechungsexponenten erfüllt sind. Erscheint doch z. B. weisser Marmor, welcher aus zahlreichen verschieden orientirten, dicht verwachsenen Individuen besteht, aus diesem Grunde weiss, während isländischer Doppelspat vollkommen durchsichtig ist. Quarzkrystalle, welche aus einem rechts- und linksdrehenden Individuum verwachsen sind, lassen sich allerdings im gewöhnlichen Licht nicht von einem einheitlichen Krystall unterscheiden, aber selbst hier tritt das innere Gefüge (nach Kundt) bei Beobachtung im Schlierenapparat deutlich hervor. Künstliche Zwillingslamellen in Kalkspat kann man schon gut bei gewöhnlicher Beleuchtung erkennen und wenn nun gar, wie es bei ausgedehnteren Massen von flüssigen Krystallen der Fall ist, zahlreiche sehr kleine Individuen verschiedener Orientirung aneinander grenzen, in

welchen die Anordnung der Molecüle nicht einmal eine parallele, sondern eine solche ist, dass eine linsenartige Wirkung zu stande kommt[1]), so ist klar, dass die Lichtstrahlen den Complex, auch wenn er sich zwischen parallelen Glaswänden befindet, durchaus nicht ungehindert durchsetzen können, sondern zahllose innere Brechungen und Reflexionen erleiden, wie etwa wenn sie durch einen Brei aus feinem Glaspulver und Wasser hindurchgingen, welcher aus diesem Grunde bekanntlich trüb erscheint.

Das erste Argument Tammann's gegen die flüssigen Krystalle ist somit durchaus nicht stichhaltig. Die Behauptung, alle flüssigen Krystalle seien trübe, trifft nicht zu und entschiedene Verwahrung muss ich gegen die angeführte Fassung des einleitenden Satzes erheben, welche die Vermutung erweckt, ich hätte überhaupt trübe Schmelzen klarer Krystalle als flüssige Krystalle bezeichnet. Schon in einer früheren Mitteilung[2]) habe ich mit Nachdruck betont, dass manche klare Krystalle trübe Schmelzen ergeben, welche keineswegs flüssige Krystalle, sondern Emulsionen sind. Die Erkenntnis der Existenz flüssiger Krystalle ist aus ganz anderen Beobachtungen hervorgegangen, welche ich genügend ausführlich beschrieben zu haben glaube.

2. Als zweites wesentliches Moment, welches gegen die Annahme der Existenz flüssiger Krystalle spricht, bezeichnet Tammann die Schwierigkeiten, welche der üblichen Theorie der Krystallstructur bereitet werden.

Von meinem Standpunkt kann ich es nur dankbar begrüssen, dass ein so hervorragender Forscher auf dem Gebiet der Aggregatzustände, wie Hr. Tammann, dem wir sehr bedeutungsvolle, mit bewundernswertem Geschick durchgeführte Arbeiten gerade auf dem Gebiet des Ueberganges vom flüssigen zum festen Zustand verdanken, das Wort ergriffen hat, um nachdrücklich auf die Tragweite des neuen Begriffes hinzuweisen und dessen Unverträglichkeit mit der bisherigen Krystallstructurtheorie und sehr vielem, was sich daran anschliesst, insbesondere der alten Krystalloptik, der

1) Vgl. p. 665 und Fig. 4, Taf. 1 meiner oben citirten Abhandlung.
2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 236. 1901.

Lehre von der physikalischen Isomerie von den Aggregatzuständen etc.[1])

Freilich lassen sich die durch die flüssigen Krystalle gefährdeten alten Theorien nicht retten durch die Erklärung Tammann's, dass er bisher einen Beweis für die Existenz flüssiger Krystalle nicht habe finden können, um so weniger, als er vollständig darauf verzichtet, die zahlreichen Eigentümlichkeiten, welche flüssige Krystalle thatsächlich zeigen und die von mir in der citirten Arbeit, wie ich glaube, genügend deutlich beschrieben sind, bei Emulsionen einer Flüssigkeit in einer zweiten (als welche nach seiner Auffassung die fraglichen Präparate zu betrachten wären), sei es durch Experimente, sei es durch theoretische Erwägungen abzuleiten.

Solange er diesen Beweis nicht zu erbringen im stande ist, erscheint seine Emulsionshypothese zur Erklärung der Erscheinungen vollkommen wertlos.

3. Nach Tammann soll das Cholesterylbenzoat im trübflüssigen Zustande „ein Gemenge von Sphärokrystallen und

1) Die optischen Eigenschaften der flüssigen Krystalle beweisen nämlich deutlich, dass nicht die Art der Zusammenlagerung (die *Aggregation*) der Molecüle gemäss der alten Raumgittertheorie, sondern die Symmetrieverhältnisse in der Constitution der einzelnen Molecüle die optischen Eigenschaften bestimmen, was auch recht wohl mit der neueren elektromagnetischen Lichttheorie, insbesondere der Elektronentheorie (vgl. W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. **3**. p. 9. 1901 u. O. Lehmann, Verh. d. nat. Ver. Karlsruhe **15**. p. 33. 1902) übereinstimmt.

Da für enantiotrope Modificationen die optischen Eigenschaften verschieden sind, folgt weiter, dass deren Molecüle verschieden zusammengesetzt sein müssen und wegen der Aehnlichkeit mit Molecülverbindungen, dass ihre Grösse verschieden sein muss. Weil nun aber die Moleculargewichtsbestimmungen wesentliche Unterschiede der Grösse nicht erkennen lassen, folgt weiter, dass diese Modificationen nicht als chemisch-polymere Körper aufgefasst werden dürfen, dass man mit Recht, wie es in meiner Abhandlung über physikalische Isomerie geschehen ist, von einer *physikalischen Polymerie* und von *physikalischen Molecülen* im Gegensatz zu chemischen spricht (vgl. auch W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie **2**. II. Teil. p. 404. 1897).

Aus gleichen Gründen ist ferner zu schliessen, dass die sogenannten *drei Aggregatzustände* eines Körpers (in Wirklichkeit kann ein Körper deren viel mehr haben, salpetersaures Ammoniak hat z. B. vier feste Zustände) physikalisch-polymere Modificationen sind und eine Continuität der Aggregatzustände im Sinne der van der Waals'schen Theorie nicht besteht

einer isotropen Flüssigkeit sein, die sich in einem verticalen Rohr durch Absitzen voneinander trennen, wodurch die obere Schichte klar wird". Diese Beobachtung findet ihre Erklärung einfach darin, dass sich bei längerer starker Erhitzung infolge chemischer Umsetzung[1]) ein in Sphärokrystallen auftretendes neues chemisches Product bildet, welches sich infolge seiner Schwere zu Boden setzt, während das Restproduct der Spaltung gelöst bleibt und die Bildung der flüssig krystallinischen Modification verhindert. Beim Durcheinanderschütteln des gebildeten Absatzes und der klaren Schmelze wird man niemals die reinen fliessenden Krystalle zurückerhalten.

4. Tammann's Behauptung, die *Verschiebungselasticität* der flüssig krystallinischen Modification des Cholesterylbenzoats sei nicht verschieden von der der isotrop flüssigen, trifft nicht zu, weil bei letzterer eine Verschiebungselasticität überhaupt nicht nachgewiesen ist (sonst dürfte sie überhaupt nicht als Flüssigkeit bezeichnet werden), während bei der ersteren (die nicht als Flüssigkeit bezeichnet werden darf) sich das Vorhandensein der Verschiebungselasticität deutlich dadurch kund giebt, dass eckige Stücke derselben in der isotropen Flüssigkeit schweben können, ohne durch die Oberflächenspannung in Tropfenform gezwungen zu werden.[2])

Dass die *innere Reibung* der beiden Modificationen nicht viel verschieden ist, ändert hieran gar nichts, denn nicht durch die Grösse der inneren Reibung ist, wie Hr. Tammann noch immer anzunehmen scheint, der Unterschied zwischen dem flüssigen und festen Aggregatzustand bedingt, sondern durch das Vorhandensein oder den Mangel von Verschiebungselasticität, einer Grösse, welche von der inneren Reibung vollständig verschieden ist und damit in keinem Zusammenhang steht, wie ich schon mehrfach ausgeführt habe.[3])

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 469. 1889.

2) O. Lehmann, l. c. Wäre die Oberflächenspannung gleich 0, so müsste Mischung beider Flüssigkeiten eintreten.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 699. 1900. Solange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, tritt innere Reibung nicht auf, denn durch elastische Deformation entsteht lediglich Spannungsenergie. Erst nach Ueberschreiten der Elasticitätsgrenze tritt Gleiten der Molecüle ein, die Deformationsarbeit setzt sich in Wärme um und man

5. Weshalb Tammann aus der Thatsache, dass unreines Azoxyanisol und Azoxyphenetol beim Uebergang in die trübe Schmelze braune Substanz ausscheiden, deren Menge bei heller gefärbten Präparaten natürlich geringer ist als bei dunkler gefärbten[1]), schliessen zu müssen glaubt, dass bei völliger Abwesenheit des Farbstoffes die Bildung der flüssig-krystallinischen Modification „aller Wahrscheinlichkeit nach" nicht mehr eintreten würde[2]), ist mir vollkommen unverständlich. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde vielmehr genau das Umgekehrte eintreten, da vielfache Versuche gezeigt haben, dass die Umwandlungstemperatur der flüssigen Krystalle in die isotrope Flüssigkeit durch fremde Zusätze sehr bedeutend erniedrigt wird, somit die Bildung der flüssigen Krystalle um so besser, d. h. in um so grösserem Temperaturintervall beobachtet werden kann, je reiner die Substanz ist.

6. Meine mikroskopischen Versuche haben gezeigt[3]), dass die am Objectträger und Deckglas haftenden Molecüle eine richtende Wirkung auf die benachbarten auszuüben vermögen, welche sich von diesen auf die nächstfolgenden und so durch die ganze Masse hindurch fortsetzt, selbst dann, wenn sich die Masse in Bewegung befindet. Tammann leugnet die Möglichkeit einer solchen Wirkung, weil keine anziehenden Kräfte zwischen den Molecülen möglich sind, da ja den flüssigen Krystallen Verschiebungselasticität fehlt. Durch eine einfache Betrachtung kann man sich indes davon überzeugen, dass solche anziehende Kräfte zur Ausübung der richtenden

---

könnte geradezu die Grösse der inneren Reibung bestimmen, indem man die Deformationsarbeit durch die Dehnung oder Stauchung als den Weg der Kraft dividirt. Dabei müssten natürlich die Wärmeerscheinungen, welche auch die reine elastische Deformation hervorzubringen vermag (vgl. R. Rühlmann, Handbuch d. mechan. Wärmetheorie 1. p. 517. 1876. und die Versuche von Ph. Forchheimer, durch Messung der Temperaturänderungen bei der Dehnung die Elasticitätsgrenze von Metallen zu bestimmen [Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 29. p. 202. 1885]), mitberücksichtigt werden.

1) Ein intensiv braunes Präparat, welches ich Hrn. Prof. Scholl verdanke, war aus Alkohol krystallisirt. Beim Umkrystallisiren aus Xylol entstanden gelbe Krystalle.

2) Vgl. G. Tammann, Ann. d. Phys. 8. p. 106. 1902.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 41. p. 529. 1890.

Wirkung nicht durchaus notwendig sind. Man denke sich z. B. Bernsteinkugeln, in deren Mitte kleine Magnetnadeln eingeschlossen sind, in einer specifisch gleich schweren Flüssigkeit schwebend und in Bewegung befindlich, ähnlich wie man sich die Molecüle einer Flüssigkeit bewegt denkt. Eine anziehende Kraft zwischen zwei Kugeln kann nicht auftreten, da jede beide Magnetismen in gleicher Menge enthält. Nun erzeuge man in der Masse ein magnetisches Feld, etwa indem man an der Gefässwand ein kleines Magnetstäbchen befestigt. Alsbald wird natürlich eine Drehung zunächst der benachbarten und dann der entfernteren Kugeln eintreten, wie sie dem Verlauf der magnetischen Kraftlinien entspricht. Es stellt sich in der Masse, gleichgültig ob sich diese in Ruhe oder in Bewegung befindet — sind doch auch im Ruhezustand die einzelnen Kugeln in Bewegung —, eine regelmässige innere Structur her, welche nur bedingt ist durch die Lage des an der Gefässwand befestigten Magneten und jeder Lagenänderung desselben folgt.

7. Wenn nun Tammann weiter behauptet, die Hypothese einer solchen Richtkraft sei von mir erst ad hoc erfunden worden und im übrigen entbehrlich, so ist ihm augenscheinlich ganz entgangen, dass ich mich aus anderen Gründen schon sehr oft mit dieser Richtkraft der Krystallmolecüle beschäftigt habe.[1])

Schon meine erste Arbeit über das Wachstum der Krystalle[2]) hatte das Ergebnis, dass *Löslichkeit* des Stoffes die erste Bedingung der Krystallisation ist. Hieraus war zu schliessen, dass den sich ansetzenden Molecülen die Möglichkeit geboten sein muss, sich frei zu drehen, dass also auch eine Kraft thätig sein müsse, welche diese für die orientirte Anlagerung der Molecüle nötige Drehung hervorbringt. Weitere Beobachtungen über die Umwandlung fester enantiotroper und monotroper Modificationen schienen zu zeigen, dass hier die Krystallisation in der festen Masse mit verschiedener Geschwindigkeit fortschreitet, je nach der gegenseitigen Orientirung, am schnellsten bei derjenigen gegenseitigen Stellung,

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 25. p. 186. 1885; vgl. ferner Molecularphysik I. p. 156; II. p. 376 (oben) u. p. 427 (unten).

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1. p. 433. 1877.

in welcher die neue Modification bei der Umwandlung der alten sich von selbst bildet, bei welcher also die geringste Drehung der Molecüle erforderlich ist. Die Erscheinung der künstlichen Färbung der Krystalle[1]), sowie die der elektrolytischen Krystallisation regten aufs neue die Frage an, welche Kraft die parallele Richtung der Molecüle bedingt, nachdem insbesondere die Erhaltung der wesentlichen Eigentümlichkeiten der Farbstoffe bei der Einlagerung in einen Krystall mit Entschiedenheit hatte erkennen lassen, dass mit punktförmigen Molecülen (gemäss der alten Raumgittertheorie) eine Erklärung der optischen Eigenschaften der Krystalle nicht möglich ist, sondern der Grund der optischen Eigentümlichkeiten in der complicirten Beschaffenheit der Molecüle gesucht werden muss[2]), eine Annahme, welche durch die Auffindung der flüssigen Krystalle und die Elektronentheorie in vollkommenster Weise bestätigt wurde. Vermutlich sind elektrische oder elektrodynamische Kräfte die Ursache der Richtkraft.

8. Wesentlichen Wert legt Tammann auf Versuche von Rotarski, welchem es gelang, die Temperatur des Klarwerdens durch vierfache Destillation um 6,5° zu erniedrigen, während diese Temperatur für den Destillationsrückstand stieg. Wenn man mit Tammann annimmt, dass hierbei eine chemische Aenderung der Substanz nicht stattgefunden habe, so ist die nächstliegende Erklärung der Beobachtung die, dass das benutzte Präparat mit einem leichtflüchtigen Stoff verunreinigt war, dessen Hauptmenge in das Destillat überging und dessen Klärungstemperatur stark erniedrigte, während die

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894.

2) Dass der Dichroismus künstlich gefärbter Krystalle in der Regel in der Weise hervortritt, dass die Krystalle nur für die eine Schwingungsrichtung des Lichtes gefärbt erscheinen, für die andere dagegen farblos, weist darauf hin, dass sich die Farbstoffmolecüle den elektrischen Wellen gegenüber ähnlich wie Drahtstückchen verhalten, d. h. im wesentlichen nur nach einer Richtung elektrisches Leitungsvermögen besitzen. Dass bei den reinen Farbstoffkrystallen der Dichroismus nicht in derselben Weise hervortritt, wäre dann dadurch zu erklären, dass hier (ähnlich wie bei der Einlagerung in reguläre oder optisch-einaxige Krystalle) die Molecüle nicht alle parallel sind, sondern nach zwei oder drei Richtungen gegeneinander um 90 Grad (bei anderen Systemen um andere Winkel) verdreht sein können.

Depression dieser Temperatur im Rückstand entsprechend geringer wurde. Der Versuch beweist also nichts gegen die Existenz flüssiger Krystalle.

9. Etwas schwieriger zu erklären erscheint die weitere Beobachtung, dass wenn ein Präparat in einem 15 cm langen und 0,5 cm weiten vertical stehenden zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt wurde, nach längerer Zeit die Klärung nicht mehr gleichzeitig an allen Punkten, sondern zuerst oben bei niedriger Temperatur und dann erst bei etwas höherer Temperatur unten eintrat und dass nach dem Umrühren diese Ungleichheit wieder verschwand. „Dieses Verhalten ist typisch für eine Emulsion“, sagt Tammann, somit sind die flüssigen Krystalle „Emulsionen“.

Abgesehen davon, dass eine solche Umkehrung des Satzes vom logischen Standpunkte nicht zulässig ist, insofern auch bei reinen flüssigen Krystallen ähnliche Verschiedenheiten auftreten können (z. B. infolge chemischer Umlagerung durch die langdauernde Erwärmung und Aufsteigen der zunächst an den Wänden gebildeten chemisch veränderten leichteren Schichten) zeigen gerade Tammann's Versuche, dass die flüssigen Krystalle unmöglich eine Emulsion sein können, denn typisch für eine Emulsion ist auch, dass nachdem durch Umrühren die ungleichmässige Verteilung wieder beseitigt wurde, die Emulsion sich wieder vollkommen wie zu Anfang verhält. Das ist aber nach der eigenen Angabe Tammann's bei den flüssigen Krystallen durchaus nicht der Fall. Während nämlich anfänglich das Klarwerden von oben nach unten im Laufe *einer Stunde* stattfand, wobei die Temperatur um mehr als *fünfzehn Grade* stieg, beanspruchte der Vorgang nach dem Umschütteln nur noch eine *halbe Stunde* bei einer Temperaturzunahme von kaum *drei Grad.* Dieser Versuch spricht zugleich entschieden für eine chemische Aenderung der Substanz durch die Erwärmung.[1])

10. Wenn schliesslich Tammann, um die Tropfenbildung der flüssigen Krystalle und die Erscheinungen beim Zusammenfliessen der Tropfen zu erklären, auf eine Arbeit von Budde[2])

1) Es sei hier auch hingewiesen auf die Versuche Kronstein's über den Einfluss lang andauernder Erhitzung auf Leinöl etc.

2) E. Budde, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 586. 1891.

hinweist, nach welcher ein Nebel von feinen Chloroformtröpfchen in Wasser ebenfalls eine Oberflächenspannung haben soll, wie sie sich an der Grenze zweier verschiedenartiger Flüssigkeiten vorfindet und die Erscheinung beim Zusammenfliessen zweier schwebender Tropfen bedingt, so kann ich dem nur entgegen halten, dass sich in jener Arbeit keine Andeutung darüber findet, dass sich ein solcher freischwebender Chloroformnebel in Wasser zu einer Kugel abzurunden sucht, oder zwei solche kugelförmige Nebel zusammengebracht zu einer Kugel zusammenfliessen, wie man es bei flüssigen Krystallen beobachtet. Solange solche Versuche nicht vorliegen, halte ich die Existenz einer Oberflächenspannung an der Grenze einer Emulsion nicht für erwiesen, um so weniger als selbst Tropfen der von manchen als Emulsionen betrachteten colloidalen Lösungen, z. B. von Gummiarabicumlösung oder Syrup in Wasser, Tropfen von Asphaltlösung in Terpentin und dergleichen, bei welchen doch die Teilchen sicherlich einander relativ sehr nahe stehen, keinerlei Neigung zeigen, sich kugelig abzurunden, oder zu runden Tropfen zusammen zu fliessen.

11. Als letztes Argument gegen die flüssigen Krystalle führt Tammann an, dass man „bei einer ungezählten Anzahl von auf ihr Schmelzen untersuchten Stoffen nichts gefunden hat, was auf die Existenz flüssiger Krystalle deuten könnte.“

Auch dies beweist gar nichts gegen die flüssigen Krystalle, sondern beweist nur, dass die von mir eingeführte Art der Untersuchung chemischer Präparate nach mikrophysikalischen Methoden[1]) zu Entdeckungen führen kann, welche durch die gewöhnlichen chemischen Methoden nicht gewonnen werden können. Derartige Proben hat diese Methode schon mehrfach abgelegt und es ist merkwürdig, dass sie trotz der Hülfe, die sie dem Chemiker bietet, heute, nach mehr als einem Vierteljahrhundert, in chemischen Laboratorien noch immer fast vollständig unbekannt ist.[2])

1) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik, Leipzig 1889; Krystallanalyse, Leipzig 1891.

2) Vgl. auch K. Schaum, Sitzungsber. d. Ges. z. B. d. Naturw. in Marburg, p. 59. 1898.

Beispielsweise war die Existenz der „Umwandlungstemperatur" enantiotroper Modificationen zur Zeit der Publication meiner ersten Arbeiten (1876) noch vollkommen unbekannt[1]), obschon auch damals schon eine ungezählte Anzahl von Stoffen auf ihr Schmelzen, d. h. ihr Verhalten bei Erhöhung der Temperatur untersucht war und die Erscheinung der Enantiotropie, wie meine Untersuchungen ergeben haben, keineswegs eine sehr seltene ist.

Wohl hatte namentlich Frankenheim bereits eine ziemlich zutreffende Vorstellung über die Umwandlungserscheinungen gewonnen, doch war die Zahl der bekannten Beispiele zu gering und eine Scheidung von den chemisch isomeren Körpern, welche ganz abweichendes Verhalten zeigten, damals noch nicht möglich, sodass allgemein angenommen wurde, die Temperatur möge zwar bei dem einen Stoff in dieser, bei dem anderen in jener Weise die Umwandlung beeinflussen, in erster Linie sei aber die Entstehung der Modificationen bedingt durch die Art und Weise der chemischen Darstellung der Substanz, die Natur des Lösungsmittels bei der Krystallisation etc. Ver-

1) Gmelin-Kraut's vorzügliches Handb. d. Chem. **1.** (1) Heidelberg 1877 z. B. behandelt die Umwandlung des Schwefels auf 20 eng bedruckten Seiten (p. 150—170). Der Umwandlungstemperatur wird aber keine Erwähnung gethan. Entdecker der Umwandlung der monosymmetrischen Schwefelkrystalle in rhombische war E. Mitscherlich (Pogg. Ann. **19.** p. 415. 1821; **24.** p. 264. 1823). Ueber die Rückwandlung haben zuerst Marchand u. Scheerer (Zeitschr. f. prakt. Chem. **24.** p. 146. 1841) geschrieben. (Vgl. auch W. Haidinger, Pogg. Ann. **6.** p. 191. 1826.) Bei Quecksilberjodid beobachtete ebenfalls Mitscherlich zuerst die Umwandlung im einen und anderen Sinne (Pogg. Ann. **28.** p. 117. 1833; **37.** p. 638. 1836). Er war auch der Entdecker der Umwandlungswärme (Pogg. Ann. **92.** p. 363. 1853; für Quecksilberjodid wurde die Umwandlungswärme zuerst von R. Weber, Pogg. Ann. **100.** p. 137. 1857 bestimmt). Ferner versuchte er bereits durch Beobachtung der Verzögerung im Gang der Temperatur bei der Erwärmung oder der Abkühlung die „*Grenztemperatur*", bis zu welcher eine Modification existiren kann, zu bestimmen. Er fand dabei, dass bestimmte Werte für diese Temperatur nur zu erhalten sind, wenn man die Krystalle mit einem Lösungsmittel befeuchtet und hinreichend grosse Mengen von Substanz anwendet. (Identische Werte für die Grenztemperatur bei Hin- und Rückwandlung können, wie meine mikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, nur erhalten werden, wenn die beiden Modificationen in *Berührung* sind. Capillare Spalten hemmen die Umwandlung.)

gebens wird man in den Lehr- und Handbüchern der Physik und Chemie der damaligen Zeit nach einem Hinweis auf die Umwandlungstemperatur suchen. Selbst in dem bekannten Werke von Gibbs wird ausdrücklich erwähnt, dass feste Modificationen keine bestimmte Umwandlungstemperatur haben können. Es heisst dort:[1])

„Wenn wir indessen die Fälle, in welchen wir die Zustände als chemisch verschiedene betrachten und welche ausserhalb des Bereiches dieser Arbeit liegen, ausser acht lassen, so rechtfertigt die Erfahrung die oben gemachte Voraussetzung (dass jeder der in Berührung miteinander stehenden Zustände ohne endliche Aenderung des Druckes und der Temperatur in den anderen übergehen kann), wenigstens als annähernd genau, wenn einer der Zustände der flüssige ist. *Sind aber beide fest, so fehlt die nötige Beweglichkeit der Anteile.* Es muss daher beachtet werden, dass die nachfolgende Untersuchung zusammengesetzter Zustände nicht ohne Einschränkung auf den Ausnahmefall anzuwenden ist, dass wir zwei verschiedene feste Zustände desselben Stoffs bei derselben Temperatur und demselben Druck haben. Es kann hinzugefügt werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei solchen festen Zuständen von dem, wenn einer der Zustände der flüssige ist, etwa in der Art sich unterscheidet, wie in der Statik ein durch *Reibung* bedingtes Gleichgewicht von dem einer reibungslosen Maschine, in welcher die wirkenden Kräfte sich so im Gleichgewicht halten, dass die kleinste Aenderung derselben eine Bewegung in entsprechender Richtung hervorbringen wird.[2])

Die Physiker und Chemiker der damaligen Zeit verhielten sich gegen die Ergebnisse meiner mikroskopischen Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur nicht minder ab-

---

1) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, p. 43. Anm. 1. Leipzig 1892.

2) Die grosse Arbeit von W. Gibbs „Ueber das heterogene Gleichgewicht" ist gleichzeitig mit meinen ersten Untersuchungen (1876—1878) erschienen. (Mein Beobachtungsjournal beginnt mit dem Winter 1872/73, die Arbeit über Krystallwachstum und phys. Isomerie wurde 1876 als Doctordissertation der Strassburger philosoph. Facultät eingereicht. Der erste Teil derselben ist in dem Werke von Gibbs (l. c. p. 380, Anm. 1) citirt.)

lehnend, als manche heute gegenüber den flüssigen Krystallen. Noch im Jahre 1882 schrieb mir J. H. van't Hoff, dass er sich vergebens bemüht habe, nach meinem Verfahren die Umwandlungstemperatur des Schwefels genauer als $\pm 5^0$ zu bestimmen, sodass ich, wenn ich nicht bei den zahlreichen anderen Versuchen, insbesondere bei salpetersaurem Ammoniak, die Gewissheit gewonnen hätte, dass der Umwandlungspunkt ein ganz bestimmter Temperaturpunkt ist, wohl selbst wieder bezüglich der Existenz der Umwandlungstemperatur des Schwefels in Zweifel geraten wäre.[1])

Nicht minder ablehnend verhielten sich Physiker und Chemiker und ganz besonders die Krystallographen gegen die Ergebnisse meiner mikroskopischen Untersuchungen über die Bildung von Mischkrystallen aus nicht isomorphen Körpern; war doch die Lehre, dass *nur isomorphe Körper miteinander mischbar sein können*, geradezu der Hauptpfeiler der mineralogischen Systematik und das Umkrystallisiren eines der häufigst gebrauchten Mittel chemischer Reinigung. Man lese z. B. die heftigen Angriffe, die seiner Zeit der hervorragende Chemiker Kopp gegen mich gerichtet hat.[2]) Selbst Arzruni[3]), welcher meine Untersuchungen über enantiotrope und monotrope Umwandlungen mit Sorgfalt berücksichtigt, und gerade zu einer meiner wichtigsten Arbeiten über nicht isomorphe Mischungen[4]) die Anregung gegeben hatte, verhält sich diesen neuen Ergebnissen gegenüber noch sehr zurückhaltend und in noch höherem Grade J. W. Retgers[5]), welcher die Beschreibung der Mischbarkeit nicht isomorpher Körper geradezu aus den Lehrbüchern ferngehalten wissen will, weil die Beschränkung der Mischbarkeit auf isomorphe Substanzen „eine der allernützlichsten Ansichten sei“. Erst J. H. van't Hoff, dem ich gelegentlich die Ver-

1) Bei *Mischkrystallen* ist eine Reibung im Sinne von Gibbs sicher vorhanden (vgl. O. Lehmann, Molecularphysik I. p. 788. 1888). Die von Th. Reicher bestimmte Umwandlungstemperatur des Schwefels ist nicht die Temperatur der Umwandlung im festen Zustand, sondern die Temperatur gleicher Löslichkeit beider Modificationen (l. c. p. 681).

2) H. Kopp, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **17.** p. 1114. 1884; O. Lehmann, l. c. p. 1733 und Wied. Ann. **51.** p. 47. 1894.

3) A. Arzruni, Phys. Chem. d. Krystalle, Braunschweig 1893.

4) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 15. 1887.

5) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 42. 1894.

suche persönlich demonstriren konnte, hat durch seine bekannte Arbeit[1]) und durch die Consequenzen, die er daraus gezogen hat, den Widerstand gebrochen, sodass heutzutage der Gegenstand ein bekanntes Capitel der Lehrbücher bildet. Derartige Erfolge mikrophysikalischer Studien liessen sich noch mehr anführen[2]); die gegebenen Beispiele mögen indes genügen, um zu zeigen, dass, wenn man auch bei einer ungezählten Anzahl von Untersuchungen bisher die flüssigen Krystalle nicht aufgefunden hat [ebenso wie früher die ausserordentlich häufige Erscheinung der Bildung nicht isomorpher Mischkrystalle (künstlicher Färbung von Krystallen) sich der Beobachtung trotz unzähliger Krystallisationsversuche entzogen hat], das Ergebnis der mikrophysikalischen Untersuchung deshalb nicht unrichtig zu sein braucht.

Freilich arbeitet dieselbe nicht mit Formeln zur Gewinnung exacter Resultate, was manchen abschreckt. Doch sind solche für eine exacte Untersuchung nicht durchaus erforderlich, wie z. B. Plücker's Untersuchungen über Geometrie der Lage zeigen, welche zuerst wegen des Mangels an Formeln eine so schroffe Zurückweisung erfuhren, dass Plücker's Publicationen überhaupt nicht mehr in deutschen Zeitschriften erfolgten. Dennoch ist heute die synthetische Geometrie eine allgemein anerkannte unentbehrliche Ergänzung der mathematischen Wissenschaften.

Ich habe die Ueberzeugung, dass Jeder, der nicht befangen ist in dem Vorurteil gegen die mikroskopische Beobachtung und die Bildung flüssiger Krystalle nicht nur mit freiem Auge, sondern auch auf diesem Wege studirt, nicht verstehen wird, weshalb immer wieder aufs Neue Zweifel an deren Existenz laut werden.

Karlsruhe, den 30. Mai 1902.

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **5.** p. 324. 1890.

2) Vgl. O. Lehmann, Versuchsergebnisse und Erklärungsversuche, Karlsruhe, Jahraus 1899. Ich möchte insbesondere noch hinweisen auf die Arbeit über das Wandern der Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber (O. Lehmann, Wied. Ann. **38.** p. 396. 1889). Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. **5.** p. 96. 1890) bemerkt zu diesen Versuchen: „Von einer Wanderung der Ionen in dem *bisher gebräuchlichen* Sinne kann nur bei Elektrolyten die Rede sein, deren Ionen sich in einem Lösungsmittel befinden.“

(Eingegangen 31. Mai 1902.)

15. *Ueber den Gleichgewichtszustand eines schweren Gases; von A. Schmidt.*

Zu dem unter obiger Aufschrift in diesen Annalen[1]) gegebenen, gegen meine in den „Beiträgen zur Geophysik"[2]) veröffentlichte Anschauungen gerichteten Beweis habe ich drei Bemerkungen zu machen.

1. Hr. Exner verwechselt die beiden specifischen Wärmen c_p und c_v. Unter Voraussetzung constanten Wertes von g erhalte ich für den Gesamtenergieinhalt einer bis zur Temperatur $J = 0$ hinaufreichenden Luftsäule den Ausdruck

$$\int_0^\infty (\varrho g h + c_v \varrho T) d h \quad \text{statt} \quad \int_0^\infty (\varrho g h + c_p \varrho T) d h .$$

Stelle ich mir nämlich vor, die ganze Luftsäule sei in sehr kleine Zellen abgeteilt, so könnte ich ihr durch Abkühlen die Energiemenge

$$\int_0^\infty c_v \varrho T d h$$

entziehen und es bliebe nur noch die andere Energiemenge

$$\int_0^\infty \varrho g h d h$$

zurück, die Energie der Lage. Eine solche vollständig gegen die Umgebung abgeschlossene Luftsäule ist gar keines Austausches von Arbeitsenergie mit ihrer Umgebung fähig, für sie als Ganzes giebt es keine adiabatische Zustandsänderung, denn hierfür genügt die Wärmedichtheit der Wände nicht, sondern es bedarf eines Rapportes mit aussen durch Arbeit

1) F. M. Exner, Ann. d. Phys. 7. p. 683. 1902.

2) A. Schmidt, Beiträge zur Geophysik 6. p. 1ff.

von Druck und Gegendruck, Volumenänderungen einzelner Teile aber ziehen die anderen in Mitleidenschaft. Hr. Exner hat sicher meine Ausführungen über diesen Punkt auf p. 19 des citirten Aufsatzes übersehen.

2. Dass Hrn. Exner's Resultat trotz der erwähnten Verwechslung zu dem zweiten Hauptsatz stimmt, hat seinen guten Grund. Schon vor Jahren hat Hr. A. Ritter[1]) in den „Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie“ einen sehr schönen Satz bewiesen, gegen welchen ich nichts einzuwenden habe, obgleich ich mit anderen Ausführungen des verehrten Autors nicht ganz harmonire. Der Satz lautet: „Wenn der gesamte in der Luftsäule enthaltene Energievorrat unverändert bleibt, so ist die Höhe des Schwerpunktes der Luftsäule vom Temperaturgradienten unabhängig.“ Demnach besteht die Gesamtenergie bei den verschiedensten Temperaturverteilungen, wenn sie constant ist, aus zwei constanten Teilen. Es handelt sich nur noch darum, denjenigen Temperaturgradienten zu finden, welcher dem nur von der Temperaturverteilung abhängigen Entropiemaximum entspricht. Das ist selbstverständlich die Temperaturgleichheit.

3. Hr. Boltzmann war bemüht, für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes einen mechanischen Beweis aus den Grundsätzen der kinetischen Gastheorie abzuleiten, er suchte ohne Voraussetzung des zweiten Hauptsatzes die Temperaturgleichheit als Gleichgewichtsbedingung für eine verticale Luftsäule nachzuweisen. Diese Beweisführung ist ihm nach meinen nicht widerlegten Ausführungen nicht gelungen, Hrn. Exner's Beweis setzt das zu Beweisende, die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes bei den Zustandsänderungen schwerer Gase, voraus. Man kann von der Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes so vollständig überzeugt sein, wie vom mechanischen Gesetz der Trägheit, — und diese beiden Naturgesetze stehen wohl in der intimsten Beziehung zu einander —, und man kann nichtsdestoweniger der Loschmidt'schen Ansicht huldigen, dass die Schwere in den Gasen eine Temperaturdifferenz zwischen oben und unten bewirke. Bewirkt doch die Gravitation auch

1) A. Ritter, Anwendungen der mechan. Wärmetheorie, § 17. Gleichung (173). Leipzig 1882.

druck $-d \ln g$ modificiren, er würde aber auch gleich sein dem Ausdruck

$$\frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{\frac{\partial u}{\partial v} + p},$$

der später zur Definition der absoluten Temperatur benutzt wird. Die von mir gegebene Lösung für den integrirenden Factor ist nicht die einzige, aber eine mögliche, die einen physikalischen Sinn ergiebt.

Ich möchte noch bemerken, dass, wenn ich dem Ausdruck $(\partial u / \partial t) dt$ die Deutung der bei constantem Volumen der Substanz zugeführten Wärme beilege (was Hr. Voigt in seiner Bemerkung nicht hinzufügt) und diesen Ausdruck in Bezug auf den Carnot'schen Process gleich Null setze, dieses vollkommen den Thatsachen beim Carnot'schen Process entspricht. Diesen Ausdruck, den ich mit der beigegebenen Deutung gleich Null setze und der mich zu einem Trugschluss führen soll, beziehe ich — und dieses habe ich auch hervorgehoben — nur auf das gezeichnete Viereck und nicht auf die wirkliche Zustandsänderung, die stattgefunden hat oder stattfinden wird. Der mit der Substanz ausgeführte Carnot'sche Process hat nichts mit der wirklichen Zustandsänderung zu thun; er dient nur zur Definition bez. Messung der absoluten Temperatur. Wenn diese durch den Wirkungsgrad eines Carnot'schen Kreisprocesses eindeutig bestimmt ist, dann ist auch das totale Differential q / ϑ eindeutig bestimmt.

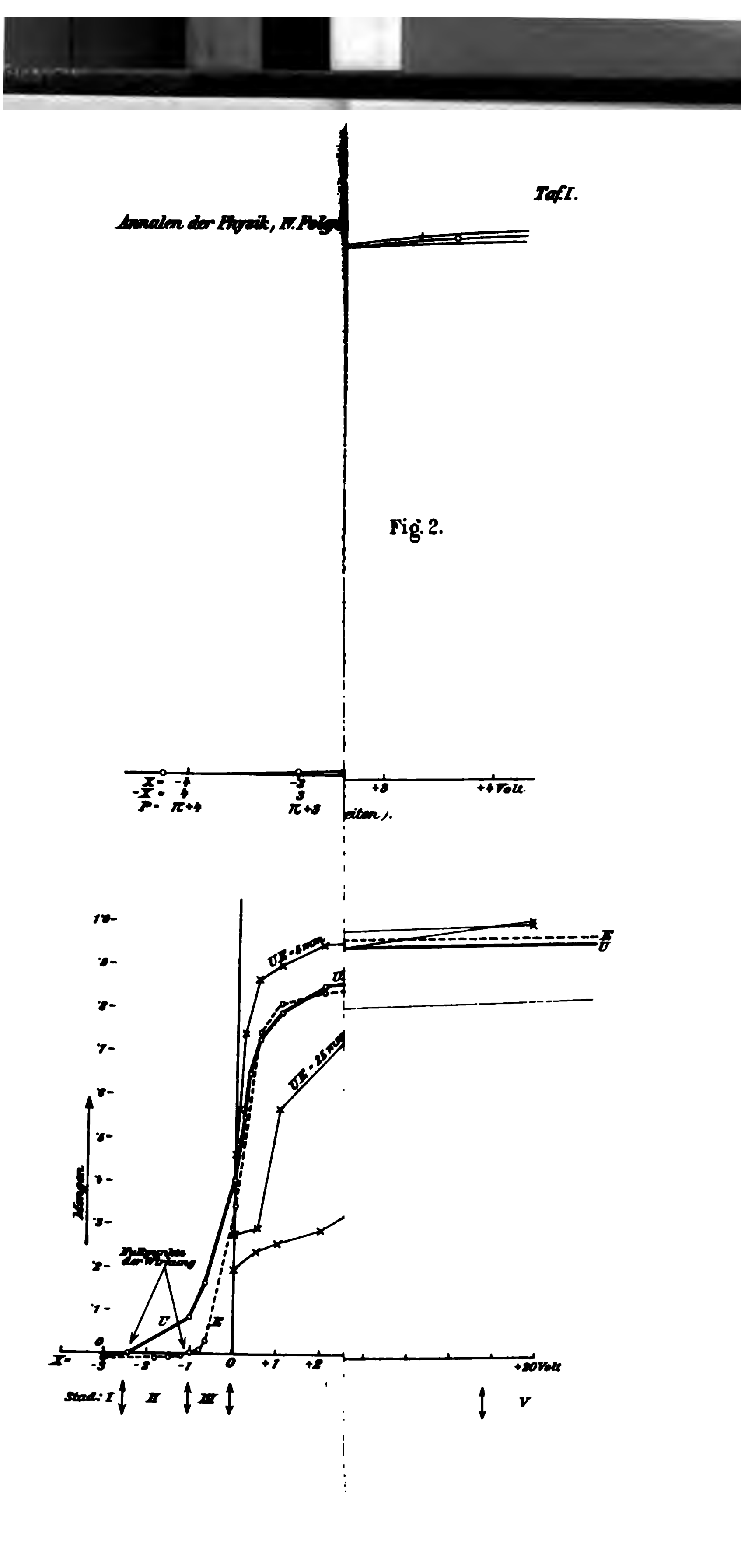
Ausserdem will ich ausdrücklich hervorheben, dass ich nicht glaube (was Hr. Voigt von mir annimmt), dass man, ohne Körper von speciellen Eigenschaften, z. B. die idealen Gase, heranzuziehen, den zweiten Hauptsatz vollständig erweisen kann. Die von mir dargelegte Methode giebt ja vorläufig keinerlei Aufschluss über die irreversiblen Aenderungen.

Durch die vorliegenden Erklärungen glaube ich meine früheren Ausführungen vollständig aufrecht erhalten zu können.

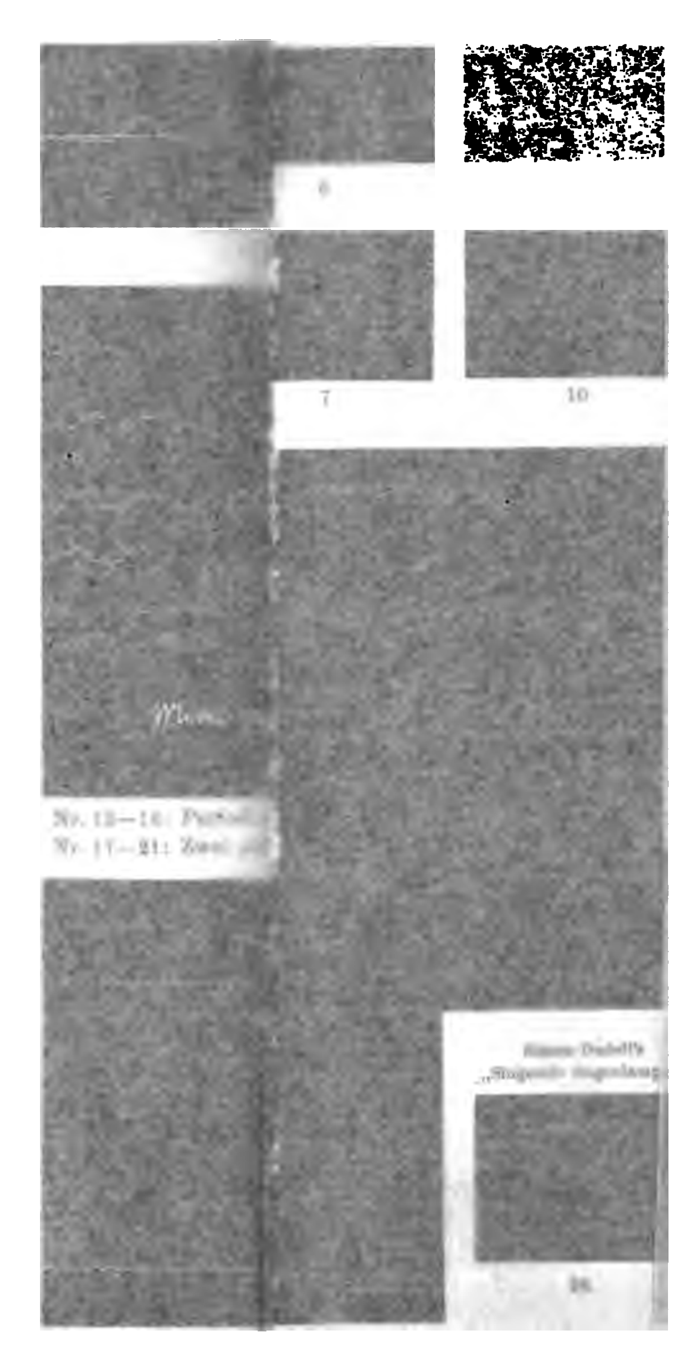
Charlottenburg, 1. Juni 1902.

(Eingegangen 2. Juni 1902.)

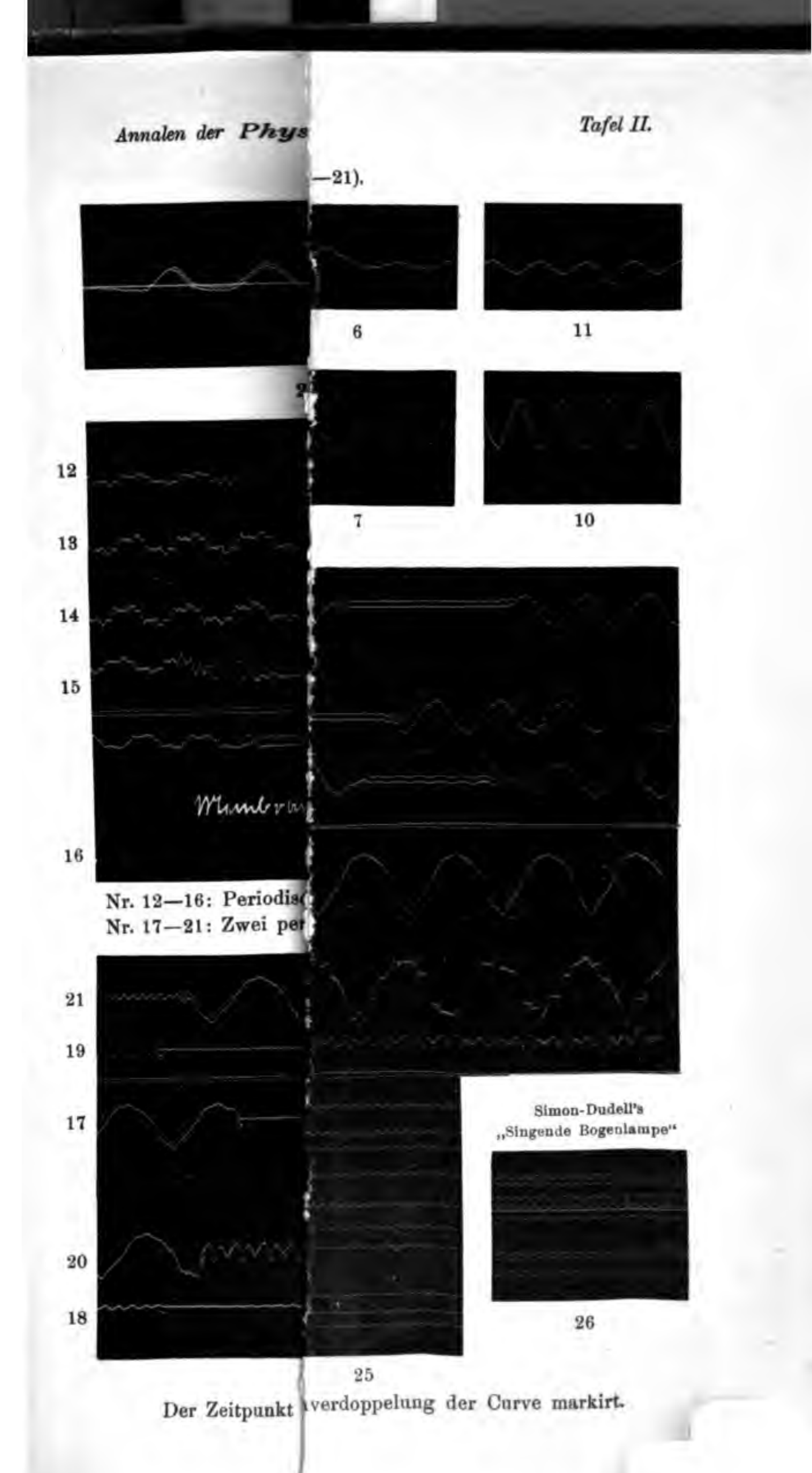
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Annalen der Physik, IV. Folge
Taf. I.
Fig. 2.
+4 Volt
+20 Volt
Mengen
Stad.: I
II
III
V


6
7
10
Nr. 13—16:
Nr. 17—21:
26

—21).

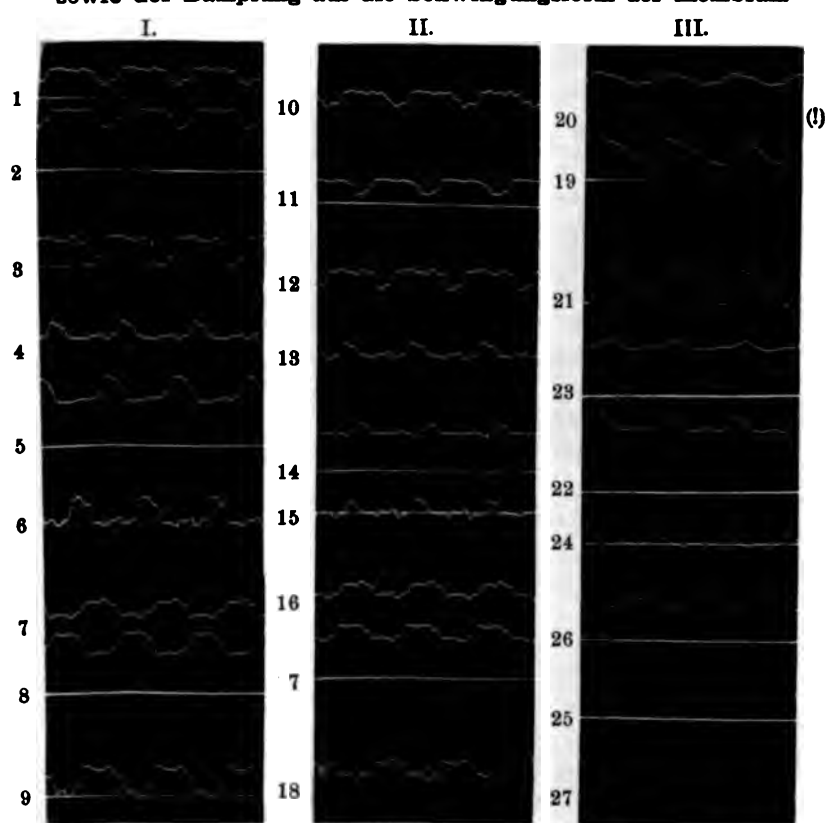


Nr. 12—16: Periodis
Nr. 17—21: Zwei pe

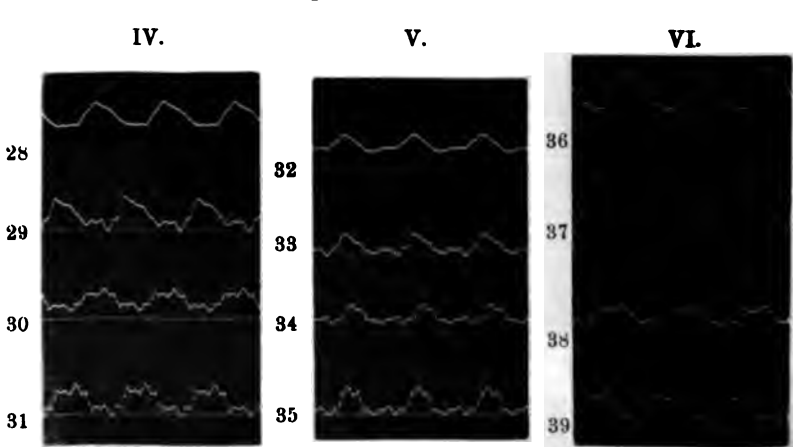
Der Zeitpunkt verdoppelung der Curve markirt.



Einfluss der Schliessungsdauer und des Inductionswiderstandes, sowie der Dämpfung auf die Schwingungsform der Membran.



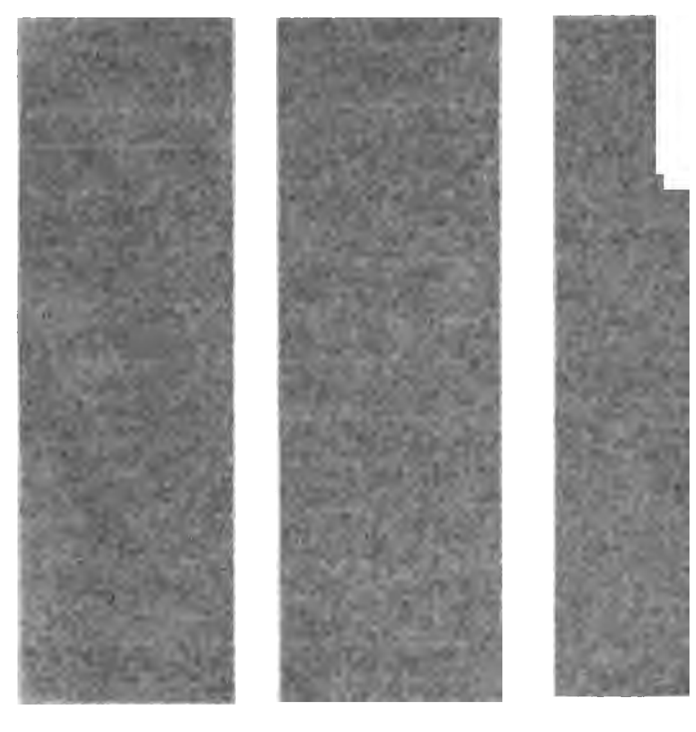
Telephon Siemens & Halske.

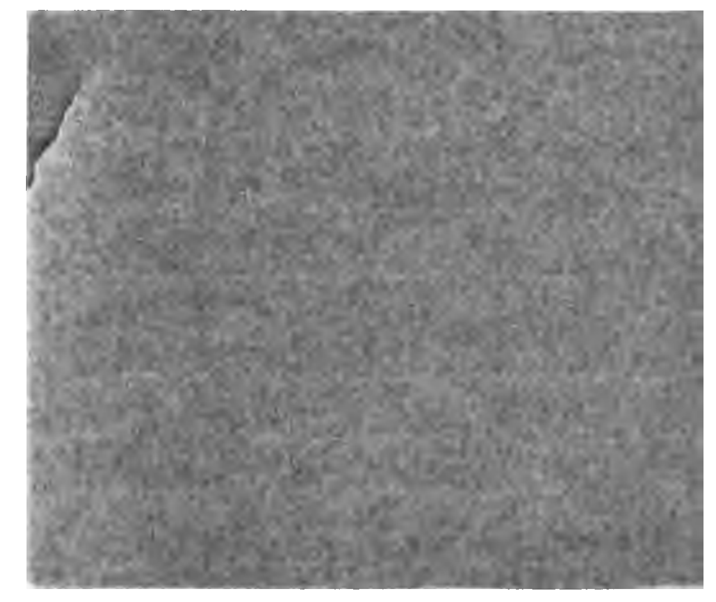


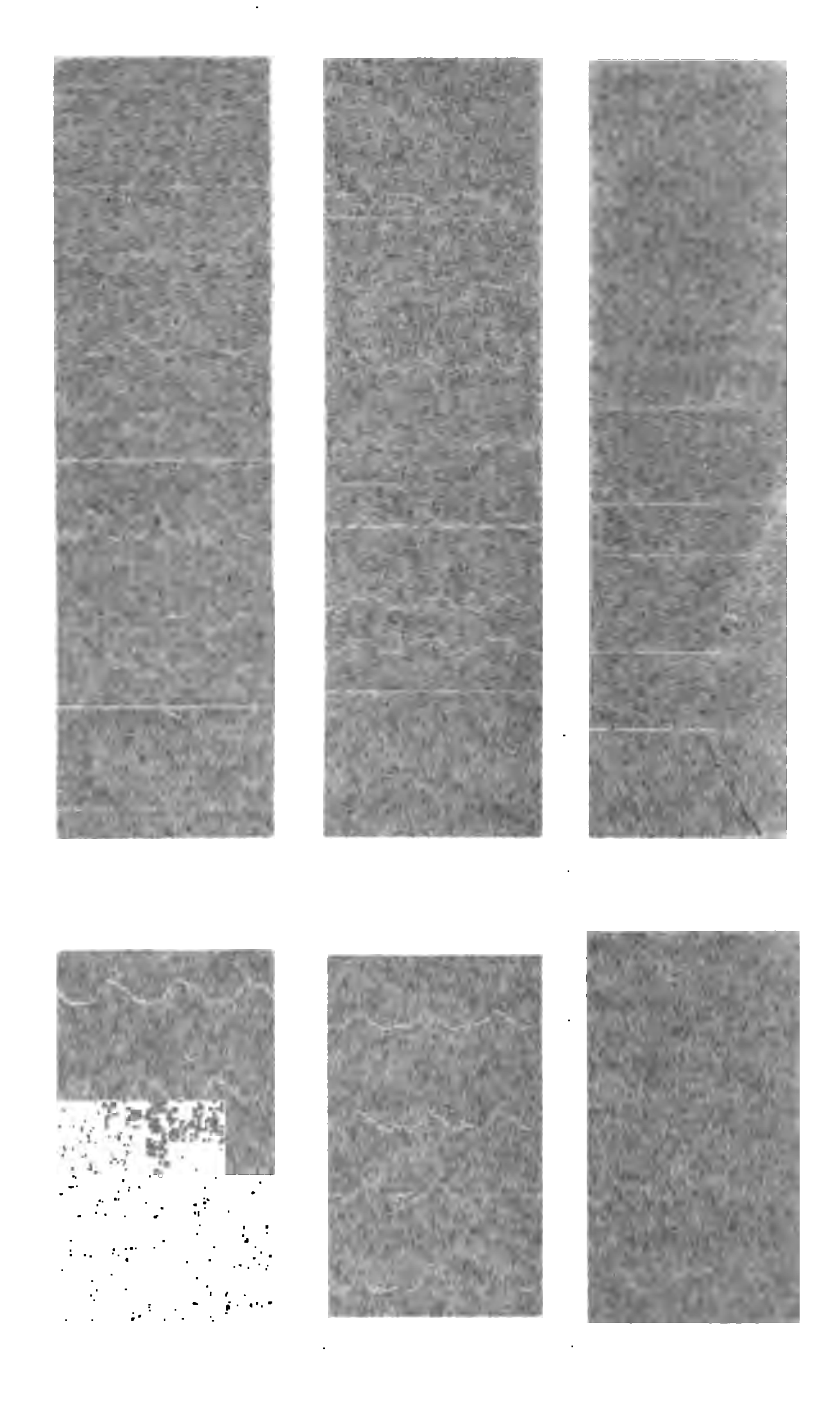
Telephon Hartmann & Braun.

Tabellarische Uebersicht auf Seite 519.

R. Kempf-Hartmann.

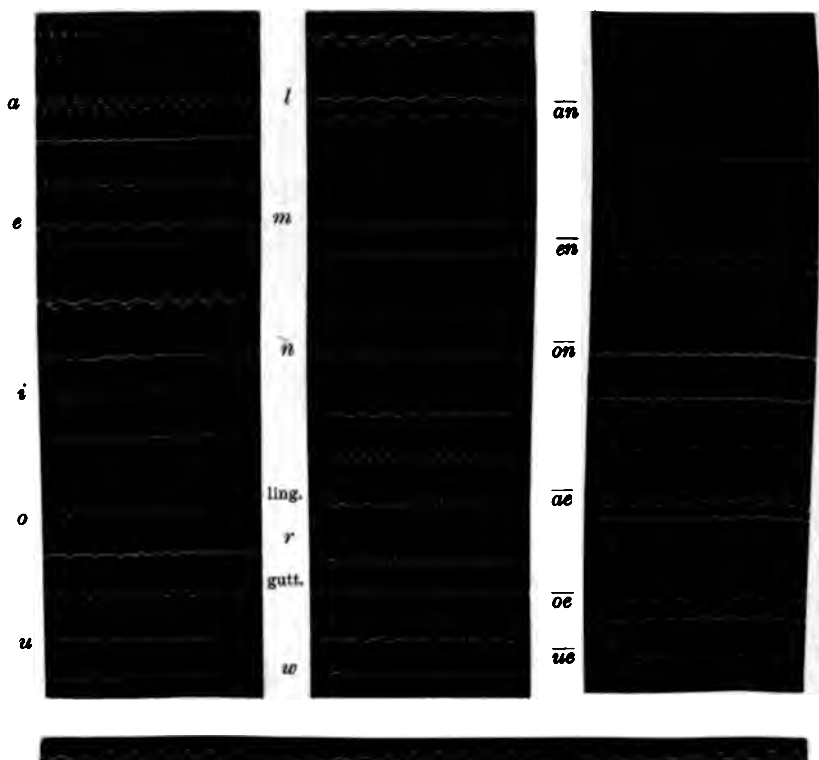






Vocale und Consonanten in drei Tonstärken.

Telephon Siemens & Halske älterer Art.



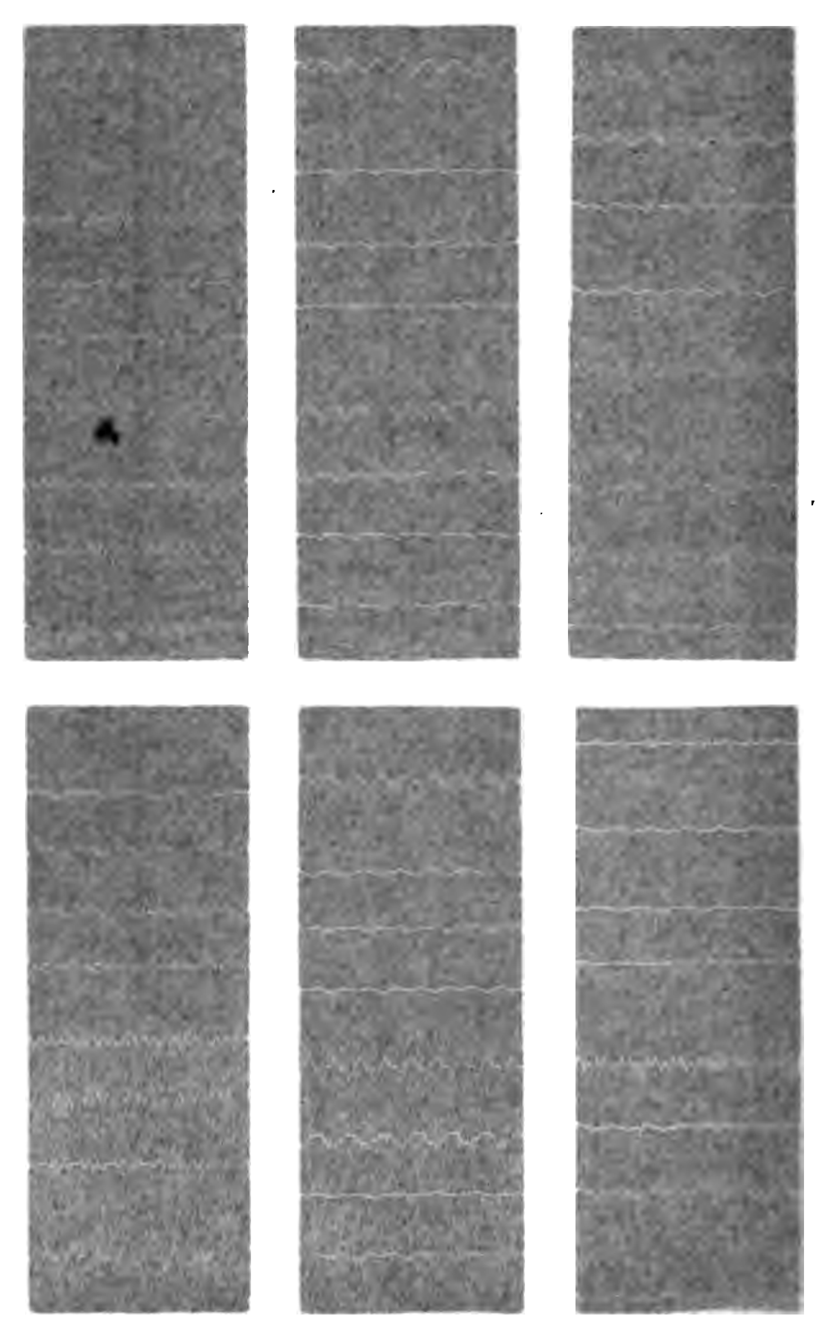


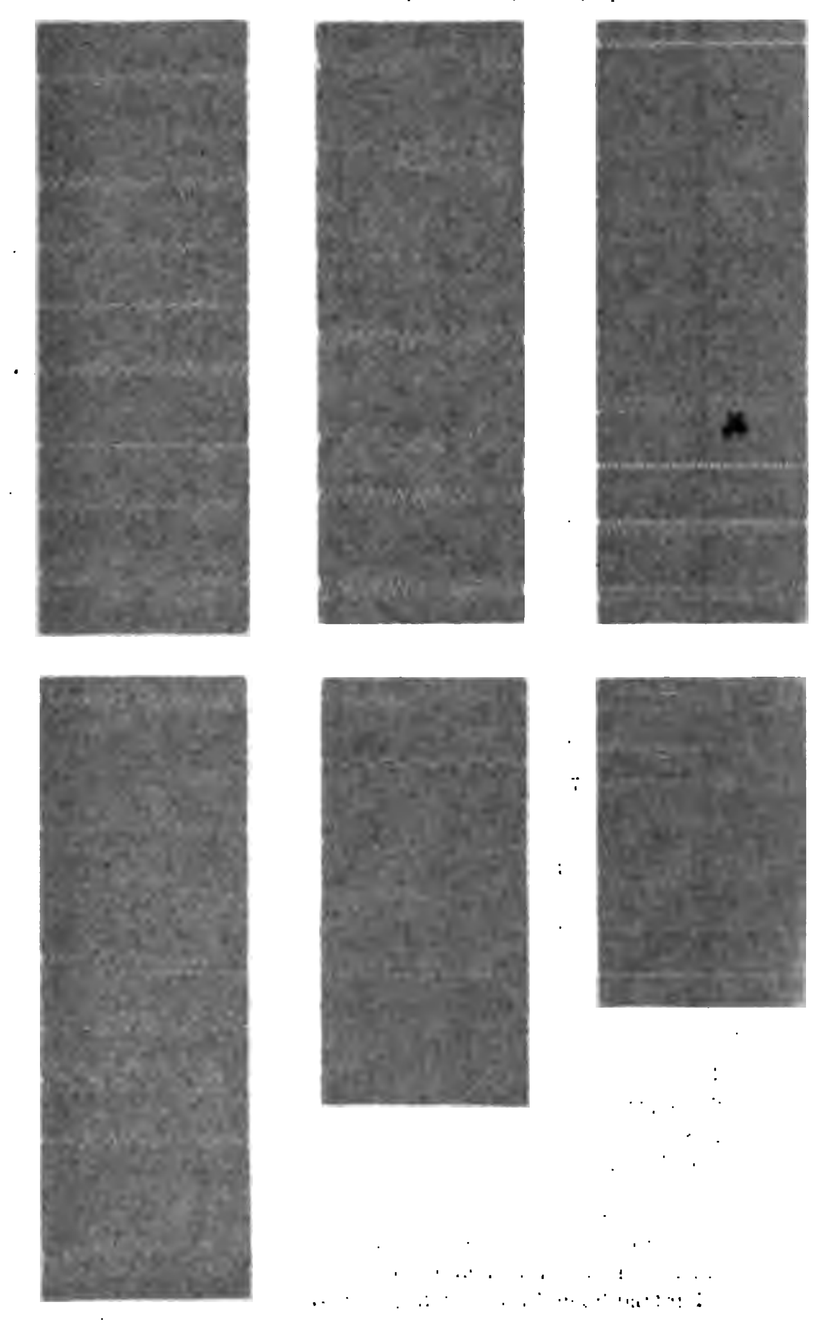
Darstellung des Zungen- und Gaumen-„R“ auf 4 Tonhöhen.

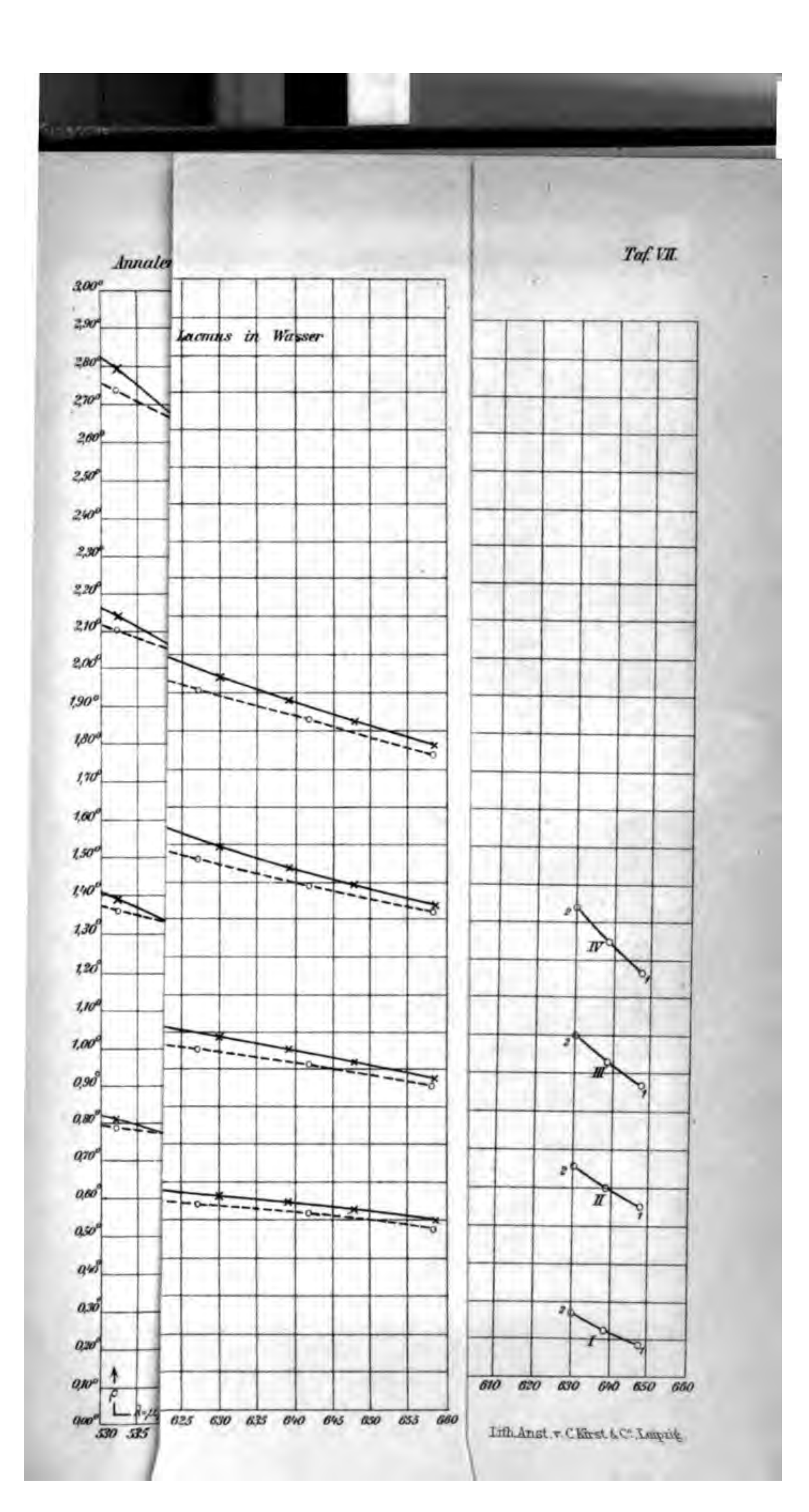
R. Kempf-Hartmann.

[redacted]

Vocale [illegible]



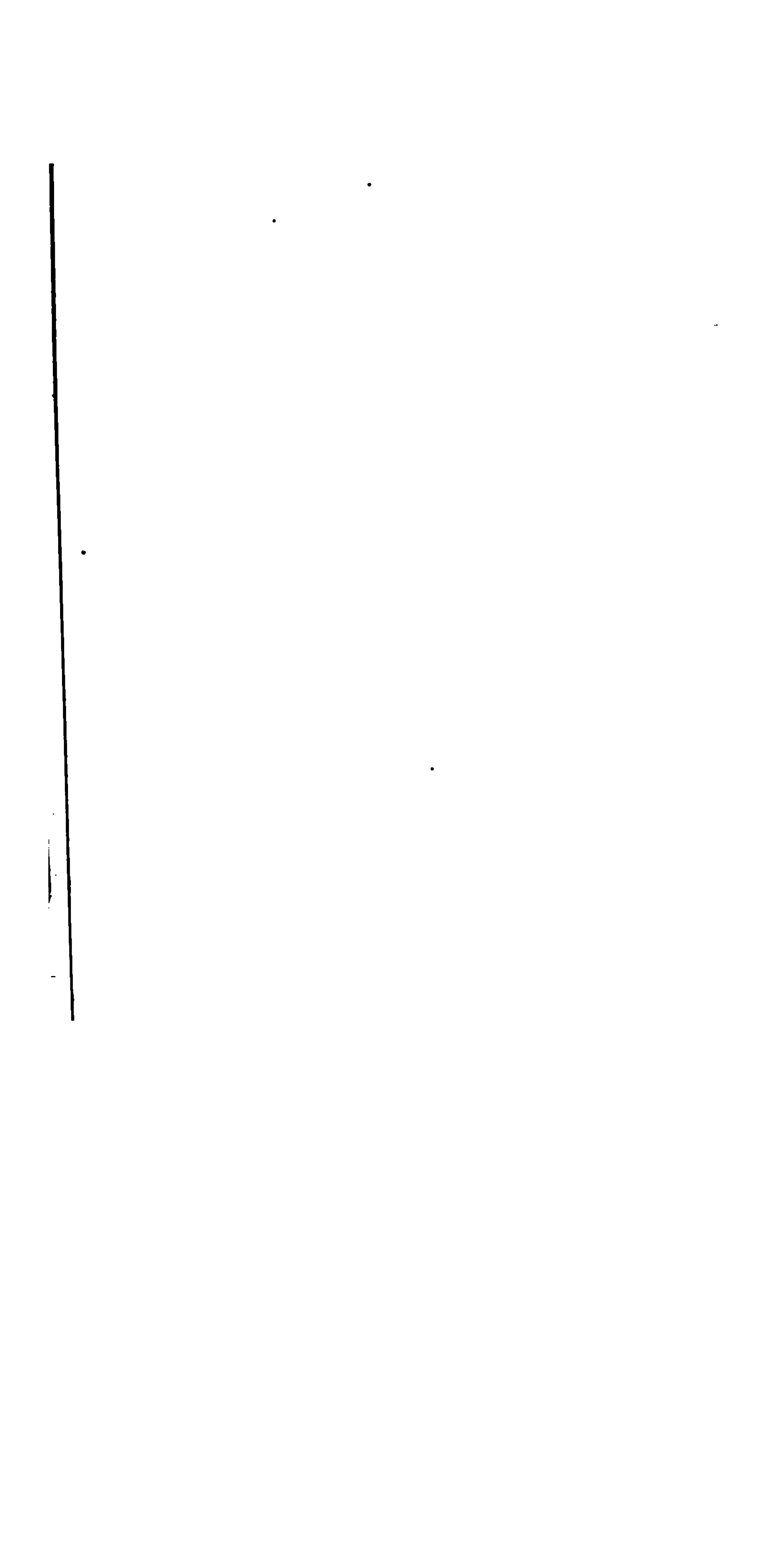




Lith. Anst. v. C. Kirst & C°. Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.








PHYSICS -
530.5
A613
Vol. 8
Ser 4